

JP-A 2000-510999 (WO97/43774)

Graphitic nanofibers, which include tubular fullerenes (commonly called "buckytubes", nanotubes and fibrils, which are functionalized by chemical substitution, are used as electrodes in electrochemical capacitors. The graphitic nanofiber based electrode increases the performance of the electrochemical capacitors.

2000-2001  
LAWK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2000-510999  
(P2000-510999A)

(43) 公表日 平成12年8月22日 (2000. 8. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B
4/60		4/60	
10/36		10/36	Z
		H 0 1 G 9/00	3 0 1 B
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 80 頁)

(21) 出願番号	特願平9-541123	(71) 出願人	ハイビリオン カタリシス インターナショナル インコーポレイテッド アメリカ合衆国02138 マサチューセッツ州, ケンブリッジ, スミス プレース 38
(86) (22) 出願日	平成9年5月15日 (1997. 5. 15)	(72) 発明者	テネント, ハワード アメリカ合衆国19348 ペンシルバニア州ケネット スクウェア, チャンドラー ミル ロード 301
(85) 翻訳文提出日	平成10年11月16日 (1998. 11. 16)	(72) 発明者	モイ, デビッド アメリカ合衆国01890 マサチューセッツ州ウィンチェスター, エドワード ドライブ 21
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 7 / 0 8 2 5 6	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(87) 国際公開番号	W O 9 7 / 4 3 7 7 4		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成9年11月20日 (1997. 11. 20)		
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 1 7, 6 0 9		
(32) 優先日	平成8年5月15日 (1996. 5. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

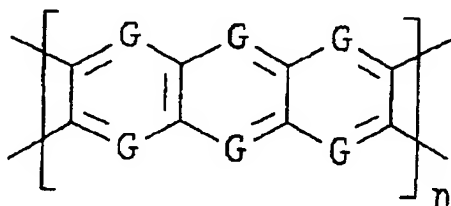
(54) 【発明の名称】 電気化学キャパシターにおけるグラファイトナノファイバー

## (57) 【要約】

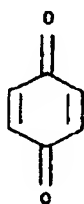
管状フラーレン (通常「バッキーチューブ」と言う)、ナノチューブとフィブリルを包含するグラファイトナノファイバーを、電気化学コンデンサーの電極として用いる。グラファイトナノファイバーをベースにした電極は、電気化学コンデンサーの性能を高める。

## 【特許請求の範囲】

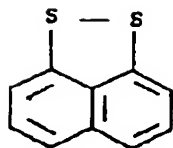
1. 約  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の表面積をもつナノファイバーより成る電極を有することを特徴とするコンデンサー。
2. 前記ナノファイバーが実質的にマイクロ細孔をもたない、請求の範囲第1項に記載するコンデンサー。
3. ミクロ孔が5%未満の表面積に寄与する、請求の範囲第1項に記載するコンデンサー。
4. 前記ナノファイバーが機能化されている、請求の範囲第1項に記載するコンデンサー。
5. 前記ナノファイバーが、キノン、ハイドロキノン、第四級芳香族アミン、メルカプタン又はジサルファイドから選ばれた1種又はそれ以上の官能基で機能化されている、請求の範囲第4項に記載するコンデンサー。
6. 官能基が、式：



〔式中、G は、CH又はNであるか、又は式：



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジサルファイド) と、



(N, N' -ジメチルピラジン)

で表される1種又はそれ以上のグラフェニック類似化合物である]

で表されるラダーポリマー中に含まれる、請求の範囲第5項に記載するコンデンサー。

7. 前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第6項に記載するコンデンサー。

8. 前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第6項に記載するコンデンサー。

9. 前記被覆層が、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第8項に記載するコンデンサー。

10. 前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第2項に記載するコンデンサー。

11. 約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつナノファイバーより成ることを特徴とする電極。

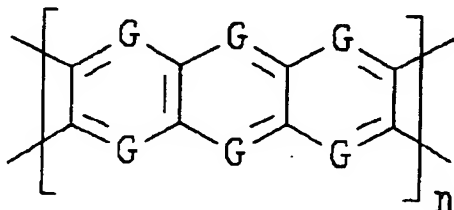
12. 前記ナノファイバーが実質的にミクロ孔をもたない、請求の範囲第11項に記載する電極。

13. ミクロ孔が5%未満の表面積に寄与する、請求の範囲第11項に記載する電極。

14. 前記ナノファイバーが機能化されている、請求の範囲第11項に記載する電極。

15. 前記ナノファイバーが、キノン、ハイドロキノン、第四級芳香族アミン、メルカプタン又はジサルファイドから選ばれた1種又はそれ以上の官能基で機能化されている、請求の範囲第14項に記載する電極。

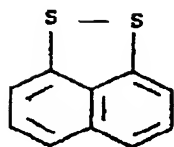
16. 官能基が、式：



〔式中、Gは、CH又はNであるか、又は式：



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジサルファイド) と、



(N, N'-ジメチルピラジン)

で表される1種又はそれ以上のグラフェニック類似化合物である]

で表されるラダーポリマー中に含まれる、請求の範囲第15項に記載する電極。

17. 前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第16項に記載する

電極。

18. 前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第16項に記載する電極。

19. 前記被覆層が、フェノール-フォルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第18項に記載する電極。

20. 前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第16項に記載する電極。

21. 約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつナノファイバーより成る第1電極；

約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつナノファイバーより成る第2電極；と  
電極間に配置され、電氣的に非伝導性であるがイオンの伝導性の材料より成る電極隔離板；

から成ることを特徴とするコンデンサー。

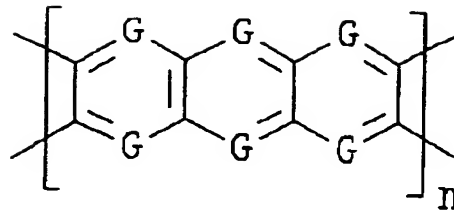
22. 前記ナノファイバーが実質的にミクロ孔をもたない、請求の範囲第21項に記載するコンデンサー。

23. ミクロ孔が5%未満の表面積に寄与する、請求の範囲第21項に記載するコンデンサー。

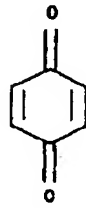
24. 前記電極のナノファイバーが機能化されている、請求の範囲第21項に記載するコンデンサー。

25. 前記電極のナノファイバーが、キノン、ハイドロキノン、第四級芳香族アミン、メルカプタン又はジサルファイドから選ばれた1種又はそれ以上の官能基で機能化されている、請求の範囲第24項に記載するコンデンサー。

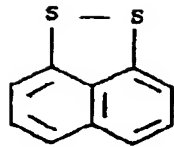
26. 官能基が、式：



〔式中、Gは、CH又はNであるか、又は式：



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジサルファイド) と、



(N, N'-ジメチルピラジン)

で表される1種又はそれ以上のグラフェニック類似化合物である〕

で表されるラダーポリマー中に含まれる、請求の範囲第25項に記載するコンデンサー。

27. 前記第1電極の前記ナノファイバーが、前記第2電極の前記ナノファイバーと同一の官能基で機能化されている、請求の範囲第26項に記載するコンデンサー。

28. 前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求



の範囲第27項に記載するコンデンサー。

29. 前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第27項に記載するコンデンサー。

30. 前記被覆層が、フェノール-フォルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ば

れる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第29項に記載するコンデンサー。

31. 前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第27項に記載するコンデンサー。

32. 前記第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第27項に記載するコンデンサー。

33. 前記第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第27項に記載するコンデンサー。

34. 前記被覆層が、フェノール-フォルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第33項に記載するコンデンサー。

35. 前記第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第27項に記載するコンデンサー。

36. 前記第1電極の前記ナノファイバーが、前記第2電極の前記ナノファイバーとは異なる官能基で機能化されている、請求の範囲第26項に記載するコンデンサー。

37. 前記第2電極が前記第1電極とは異なる酸化還元電圧を有する、請求の範囲第36項に記載するコンデンサー。

38. 前記第2電極の酸化還元電圧がゼロに近い(NHE)、請求の範囲第37項に記載するコンデンサー。

39. 前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第37項に記載するコンデンサー。

40. 前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第37項に記載するコンデンサー。

41. 前記被覆層が、フェノール-フォルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第39項に記載するコンデンサー。

42. 前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第37項に記載するコンデンサー。

43. 前記第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第37項に記載するコンデンサー。

44. 前記第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第37項に記載するコンデンサー。

45. 前記被覆層が、フェノール-フォルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第44項に記載するコンデンサー。

46. 前記第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第37項に記載するコンデンサー。

47. 複数のセルから成るコンデンサーであって、各セルが：

約100 m<sup>2</sup>/g以上の表面積をもつナノファイバーより成る第1電極；

約100 m<sup>2</sup>/g以上の表面積をもつナノファイバーより成る第2電極；と

電極間に配置され、電氣的に非伝導性であるがイオンの伝導性の材料より成る電極隔離板

から成り、そしてセル間が電氣的に接続されていることを特徴とする前記コンデンサー。

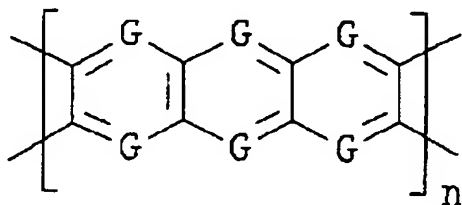
48. 前記ナノファイバーが実質的にミクロ孔をもたない、請求の範囲第47項に記載するコンデンサー。

49. ミクロ孔が5%未満の表面積に寄与する、請求の範囲第47項に記載するコンデンサー。

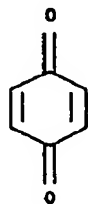
50. 前記ナノファイバーが機能化されている、請求の範囲第47項に記載するコンデンサー。

51. 前記ナノファイバーが、キノン、ハイドロキノン、第四級芳香族アミン、メルカプタン又はジサルファイドから選ばれた1種又はそれ以上の官能基で機能化されている、請求の範囲第50項に記載するコンデンサー。

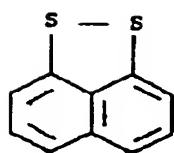
52. 官能基が、式：



[式中、Gは、CH又はNであるか、又は式：



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジサルファイド) と、



(N, N' -ジメチルピラジン)

で表される1種又はそれ以上のグラフェニック類似化合物である]

で表されるラダーポリマー中に含まれる、請求の範囲第51項に記載するコンデンサー。

53. 前記複数のセルの前記第1電極が、前記複数のセルの前記第2電極の前記ナノファイバーと同一の官能基により機能化されている、請求の範囲第52項に記載するコンデンサー。

54. 前記複数のセルの前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第53項に記載するコンデンサー。

55. 前記複数のセルの前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第53項に記載するコンデンサー。

56. 前記被覆層が、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第55項に記載するコンデンサー。

57. 前記複数のセルの前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第53

項に記載するコンデンサー。

58. 前記複数のセルの前記第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第53項に記載するコンデンサー。

59. 前記複数のセルの前記第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第53項に記載するコンデンサー。

60. 前記被覆層が、フェノール-フォルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第59項に記載するコンデンサー。

61. 前記第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第53項に記載するコンデンサー。

62. 前記複数のセルの前記第1電極の前記ナノファイバーが、前記複数のセルの前記第2電極の前記ナノファイバーとは異なる官能基で機能化されている、請求の範囲第52項に記載するコンデンサー。

63. 前記第2電極が前記第1電極とは異なる酸化還元電圧を有する、請求の範囲第62項に記載するコンデンサー。

64. 前記第2電極の酸化還元電圧がゼロに近い(NHE)、請求の範囲第63項に記載するコンデンサー。

65. 前記複数のセルの前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第63項に記載するコンデンサー。

66. 前記複数のセルの前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第63項に記載するコンデンサー。

67. 前記被覆層が、フェノールーフオルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第66項に記載するコンデンサー。

68. 前記複数のセルの前記第1電極と第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第63項に記載するコンデンサー。

69. 前記複数のセルの前記第2電極の前記ナノファイバーが、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第63項に記載するコンデンサー。

70. 前記複数のセルの前記第2電極の前記ナノファイバーが、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第63項に記載するコンデンサー。

71. 前記被覆層が、フェノールーフオルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第70項に記載するコンデンサー。

72. 前記複数のセルの前記第2電極の前記ナノファイバーが、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造を形成する、請求の範囲第63項に記載するコンデンサー。

73. 約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ2層のナノファイバー電極、と電氣的に非伝導性であるがイオンの伝導性の材料より成る少なくとも2層の電極隔離板から成ることを特徴とする巻取りロールコンデンサー。

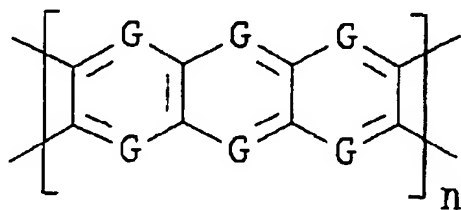
74. 前記2層のナノファイバーが、実質的にミクロ孔をもたない、請求の範囲第73項に記載するコンデンサー。

75. ミクロ孔が5%未満の表面積に寄与する、請求の範囲第73項に記載するコンデンサー。

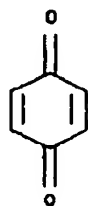
76. ナノファイバー電極が機能化されている、請求の範囲第73項に記載するコンデンサー。

77. ナノファイバー電極が、キノン、ハイドロキノン、第四級芳香族アミン、メルカプタン又はジサルファイドから選ばれた1種又はそれ以上の官能基で機能化されている、請求の範囲第76項に記載するコンデンサー。

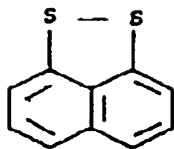
78. 官能基が、式：



〔式中、Gは、CH又はNであるか、又は式：



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジサルファイド) と、



(N, N' -ジメチルピラジン)

で表される1種又はそれ以上のグラフェニック類似化合物である〕

で表されるラダーポリマー中に含まれる、請求の範囲第77項に記載するコンデ

ンサー。

79. ナノファイバー電極の第1層が、ナノファイバー電極の第2層と同一の官能基により機能化されている、請求の範囲第78項に記載するコンデンサー。

。

80. 前記ナノファイバー電極の第1層と第2層が、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第79項に記載するコンデンサー。

81. 前記ナノファイバー電極の第1層と第2層が、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第79項に記載するコンデンサー。

82. 前記被覆層が、フェノールーフオルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第81項に記載するコンデンサー。

83. 前記ナノファイバー電極の第1層と第2層が、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造電極を形成する、請求の範囲第79項に記載するコンデンサー。

84. 前記ナノファイバー電極の第2層が、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第79項に記載するコンデンサー。

85. 前記ナノファイバー電極の第2層が、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第79項に記載するコンデンサー。

86. 前記被覆層が、フェノールーフオルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第85項に記載するコンデンサー。

87. 前記ナノファイバー電極の第2層が、絡み合い及び相互に連結して、硬



質多孔性炭素構造電極を形成する、請求の範囲第79項に記載するコンデンサー。

88. 前記ナノファイバー電極の第1層が、前記ナノファイバー電極の第2層とは異なる官能基で機能化されている、請求の範囲第78項に記載するコンデンサー。

89. 前記ナノファイバー電極の第2層が、前記ナノファイバー電極の第1層とは異なる酸化還元電圧を有する、請求の範囲第88項に記載するコンデンサー。

90. 前記ナノファイバー電極の第2層の酸化還元電圧がゼロに近い（NHE）、請求の範囲第88項に記載するコンデンサー。

91. 前記ナノファイバー電極の第1層と第2層が、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバーである、請求の範囲第89項に記載するコンデンサー。

92. 前記ナノファイバー電極の第1層と第2層が、熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されている、請求の範囲第89項に記載するコンデンサー。

93. 前記被覆層が、フェノールーフオルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーからなる、請求の範囲第92項に記載するコンデンサー。

94. 前記ナノファイバー電極の第1層と第2層が、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造電極を形成する、請求の範囲第89項に記載するコンデンサー。

95. 前記ナノファイバー電極の前記第2層が、実質的に一定の直径をもつ実質的に円柱状であり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し、且つ熱分解堆積炭素を実質的に含まないカーボンナノファイバー電極である、請求の範囲第89項に記載するコンデンサー。

96. 前記ナノファイバー電極の前記第2層が、熱分解炭素質ポリマーの薄い

被覆層で被覆されている、請求の範囲第89項に記載するコンデンサー。

97. 前記被覆層が、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、とH-樹脂より成る群から選ばれる1種又はそれ以上のポリマーから成る、請求の範囲第96項に記載するコンデンサー。

98. 前記ナノファイバー電極の前記第2層が、絡み合い及び相互に連結して、硬質多孔性炭素構造電極を形成する、請求の範囲第89項に記載するコンデンサー。

99. 約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもつ第1電極；

約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積をもち、前記第1電極とは異なる酸化還元電圧を有する第2電極；

電極間に配置され、電氣的に非伝導性であるがイオンの伝導性の材料より成る電極隔離板；

から成り、そして酸化還元反応が前記第1電極と第2電極の表面だけで起きることを特徴とするコンデンサー。

**【発明の詳細な説明】**

電気化学キャパシターにおけるグラファイチックナノファイバー

**発明の分野**

本発明は一般的には電気化学的蓄積デバイスに関し、より詳しくは、電気化学キャパシター(electrochemical capacitors)における電極としてのグラファイチックナノファイバー(graphitic nanofiber)の応用に関する。

**発明の背景**

本願は幾つかの刊行物を引用している。これら資料は本発明が関係する技術分野の状況を記載しており、本願明細書中に組み入れられる。

電気化学キャパシター(ECS)はエレクトロニクス産業ではシステム設計者達がそれらの属性や利点に通じてくるにつれて受け入れられつつある。コンベンショナルキャパシターと比べて、ECSは極めて高いキャパシタンス値、限られた周波数応答、電極厚さに正比例し電極の断面積に反比例する高い等価直列抵抗、電圧依存性キャパシタンス、及び電圧依存性自己放電速度を有している。ECSは元々は、軌道レーザー(orbital laser)用の駆動エネルギーの大きな噴出を提供するために開発された。コンプレメンタリー金属酸化膜半導体(CMOS)メモリーバックアップ用途には、例えば、たった2分の1立方インチの容積を有する1ファラドのECが、ニッケル-カドミウムバッテリー又はリチウムバッテリーの代わりをすることができ、数カ月分のバックアップパワーを提供することができる。また、電気乗物(electric vehicle)用途には、大きなECSがバッテリーシステム上のパワーを「負荷均等化する(load-level)」ことができ、それによってバッテリー寿命を増加し乗物の範囲を拡大することができる。

キャパシターは絶縁体によって隔離されている2つの互いに逆に帯電した平行なプレート間の電場にエネルギーを蓄積する。キャパシターが蓄積できるエネルギーの量は、導電性プレートの面積が増加、プレート間の距離が減少、及び絶縁材料の誘電率(プレート間に電荷を蓄積する能力)が増加するにつれて、増加することができる。

ECSは、適切な金属における制御された電解酸化プロセスによってしばしば

形成される薄い絶縁性の酸化膜を介しての電荷隔離によってエネルギーを蓄積するトラディショナル電解キャパシターとは区別される。

ECの高容積キャパシタンス密度（コンベンショナルキャパシターより10～100倍大きい）は大きな有効「プレート面積」を生じさせる多孔質電極を使用すること及び拡散二重層の中にエネルギーを蓄積することに由来する。電圧を印加されたときに固体-電解質界面に自然に発生するこの二重層はたった約1 nmの厚さを有し、従って極めて小さな有効「プレート隔離」を形成する。幾つかのECsでは、やはり固体-電解質界面に起こるいわゆる「プソイドキャパシタンス(pseudocapacitance)」効果によって蓄積エネルギーは実質的に増大する。二重層キャパシタンスは普通、 $16 \sim 40 \mu\text{F cm}^{-2}$ のオーダーであるが、ECシステムに関連したプソイドキャパシタンスは普通、 $10 \sim 100 \mu\text{F cm}^{-2}$ である。

二重層キャパシターは、電解質の中に浸漬した活性炭の如き高い表面積の電極材料を基本にしている。分極二重層は各電極において形成され二重層キャパシタンスを提供する。炭素は高い表面積Aを与え、そして有効dは原子尺に減少し、従って、高いキャパシタンスが提供される。

二重層のエネルギー蓄積能力は100年以上前から認識されていたが、ECsのための市場を創出するには小電流ドロー(low-current-draw)の揮発性のコンピュータ用メモリーの開発を必要とした。

コンベンショナル電気化学エネルギー蓄積はガルヴァーニセル(galvanic cell)又はかかるセルのバッテリーの中で達成される。エネルギーは、セルの電極間の電位差を乗じた、放電時にバッテリーの中で起こり得る化学的レドックス変化に関連した変化に対応している。放電プロセスは、反応体1モル当たりの或る数の電子の通過又はファラデー数に関連したセル内での正味の化学反応を伴う。

レドックスプロセスのような電気化学反応が電極で又は電極近くで起こるはずであるならば、キャパシタンスは更に増加するかも知れない。この増加したキャパシタンスはしばしば「プソイドキャパシタンス」と称され、そして得られるデバイスは正当に電気化学キャパシターであるのに、非公式に、プソイドキャパシ

ター、スーパーキャパシター又はウルトラキャパシターと呼ばれている。電気化学キャパシターは純粋な二重層キャパシターとは異なるサイクリックボルタモグラム(cyclic voltammogram)、即ち、ファラダイック(Faradaic)特徴を現すブノイドキャパシタンス、を有する。

電気化学キャパシターのためのレドックスシステム、特に  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  のレドックスシステムは実証されている (Z. P. ゼングと T. R. ジョウ執筆の「電気化学キャパシターのための新しい電荷蓄積メカニズム」、ジャーナルオブエレクトロケミカル ソサイエティ第142巻L6 (1995年) (Zheng, Z. P. and Jow, T.R., "A new charge storage mechanism for Electrochemical Capacitors", J. Electrochem. Soc., 142, L6(1995))、しかし、高コストと限られたサイクル寿命はかかる材料の商業的使用に対して存続する障害である。キャパシタンスのファラダイック成分が大きくなるほど、放電曲線及び寿命はキャパシターのものよりもバッテリーのものに近づく。他方、EV応用に適する高いパワー出力を得るという特殊な目標は、既知の又は提案された電極材料を用いた純粋な二重層キャパシターによって満足させることができない (E. T. エイザンマンの「炭素系ウルトラキャパシターのための設計基準と実体検証」 (Eisenmann, E.T., "Design Rules and Reality Check for Carbon-Based Ultracapacitors" )、SAND95-0671・UC-400) 1995年4月)。

ECs はバッテリーのエネルギー密度に近づいていない。与えられた印加電圧では、与えられた電荷に関連した静電容量的蓄積エネルギーは同じ電荷の通過のための対応バッテリーシステムの中に蓄積可能なその半分である。この相違は2相システムを伴う理想的なバッテリー反応においては電荷が一定電位で蓄積されることができるのに、キャパシターでは電圧及び電荷が継続的に蓄積されつつあるキャパシターの中へと電荷が移動しなければならないという事実のせいである。これがキャパシターによるエネルギー蓄積は他の点では同一の理想的条件下でのバッテリーエネルギー蓄積における同じ電荷及び電圧についてのその半分になる理由である。

それにもかかわらず、ECs は極めて魅力的なパワー源である。バッテリーに

比べて、それらは保守を必要とせず、はるかに高いサイクル寿命を呈し、非常に簡単な充電回路で済み、「記憶効果(memory effect)」を体験せず、かつ一般にはるかに安全である。化学的エネルギー蓄積よりむしろ物理的エネルギー蓄積であることがそれらの安全な操作と異常に高いサイクル寿命の主な理由である。

しかしながら、容易に入手可能なEC製品は主としてそれらの目標がメモリーバックアップ用途であるためにサイズとパワー性能が制約されている。それらは数ファラド迄のキャパシタンス値、 $1 \sim 50 \Omega$ の等価直列抵抗(ESR)、及び $3 \sim 11 \text{ V}$ の作業電圧を有する。

最近までは、高パワー応用に適するECsは入手不可能であった。しかし、電気乗物(EV)の負荷均等化におけるばかりでなく自動車のスターティング・ライティング・イグニッション(SLI)における関心は、かかる高パワーデバイスについての製品開発活動を刺激している。目標はこれら高級応用のために特定された時間で効率的に充電でき次いで放電できる製品を開発することである。

EVに使用されるエネルギー蓄積システムに対しては厳しい要求が出されている。このシステムは許容可能な駆動範囲を提供するのに十分なエネルギーを蓄積しなければならない。それは許容可能な駆動性能特に加速度を提供するのに十分なパワーを有していなければならない。加えて、このシステムは信頼性のある操作の年数を与えるように耐久性でなければならない。そして最後に、このシステムは供給可能でなければならない。これら4つの要件は候補のエネルギー蓄積技術にとってはしばしば両立しない。この状況はEVエネルギー蓄積システムの開発者達にとってかなり挑戦的である。

キャパシターはEVエネルギー蓄積システムに有意な利点を与える。しかし、有効であるためには、それは約 $400 \text{ Wh}$ のエネルギーを蓄積しなければならないし、約10秒間に約 $40 \text{ kW}$ のパワーを引き渡すことができないしなければならないし、高いサイクル寿命( $> 100,000$ サイクル)を提供しなければならないし、かつ特定された容積、重量及びコストの拘束を満足させなければならない。このようなキャパシターは現在、存在しない。

しばしばウルトラキャパシター又はスーパーキャパシターと呼ばれる電気化学キャパシターはハイブリッド電気乗物において関心が持たれており、そこでそれ

らは電気自動車に使用されるバッテリーを補足して急加速、即ち、バッテリー推進自動車を商業的に実行可能にするための最大の技術的ハードル、に必要なパワーの噴出を提供することができる。バッテリーは長距離を経済速度で走るためにも使用されるものであるが、キャパシターは（バッテリーよりも遥かに急速にエネルギーを放出するので）、自動車が併走、追越し、緊急行動及び登坂のために加速を必要とするときいつでもキックインするのである。追加バッテリー容量に比較して有効なコスト及び重量であるためには、それらは十分に特異なエネルギーと特異なパワーを長いサイクル寿命と共に兼ね備えていなければならないし、並びにコスト目標を満足させなければならない。

電気化学キャパシターの性能特徴は基本的には、電極の電気化学的性質によって決まる。多数の従来提案された電極材料は許容できない高コストのキャパシターをもたらしてきた。

充電キャパシターに蓄積されるエネルギーは誘電体の絶縁破壊によってのみ制限される電圧の増加に比例して連続的に増加させることができる。与えられた化学種にとって、最大の利用可能な蓄積エネルギーは電気活性材料の量、それらの標準電極電位及びそれらの当量によって決まり、そしてパワーは放電中に起こる電気化学変化の可逆性並びに材料及び外部回路の電気抵抗によって決まる。

炭素電極電気化学キャパシターによる経験は、測定された表面積とダイポール層の中から算出された幾何学的キャパシタンスが型通りには達成されないことを示している。実際、非常に高い表面積の炭素では、「理論」キャパシタンスの典型的にたった約10%が実測されるようである。

この失望させられる性能は微小孔の存在に関係しており、そして互いに逆に帯電した表面が約20 Å未満しか離れていない孔での湿潤不足及び／又はうまく二重層を形成する能力の無さのせいであるとみられる。活性炭では、炭素源及び熱処理温度に依存して、表面の驚くべき量がかかる微小孔の形態にあることがある（J. W. パトリック編のカーボン類の多孔度：特徴と応用の中のJ. F. バーンとH. マーシュ執筆の「序説概論」、ハルステッド、1995年(Byrne, J.F. and Marsh, H., "Introductory Overview" in Patrick, J.W., Porosity in Carbons: Characterization and Applications, Halsted, 1995)）。

バッテリーの代わりに電気化学キャパシターを考察する基本的理由はパワー密度と寿命である。これらは真に静電容量的なシステムに固有のものであるが、例えば、電気乗物応用に要求されるエネルギー密度の目標はかかるシステムでは満足させることができない。電気化学キャパシターのエネルギー蓄積の範囲を押し上げる努力は常に、キャパシタンスの実質的部分（大部分）がファラダイックメカニズムから生じることに頼っている。

高い利用可能表面積と高い多孔度を有しそして減少した微小孔を有するか又は微小孔の無い炭素系電極を使用して、より大きな幾何学的キャパシタンスを示す電気化学キャパシターを製造することが望まれているのである。現時点の炭素系電極の中の微小孔の存在はそれをE Vエネルギー蓄積システムに応用することを不可能にしている。

#### 発明の目的

本発明の目的は電気化学キャパシターの性能を増すためにカーボンナノファイバー系電極を提供することである。

本発明の目的はまた、ナノファイバー系電極を表面処理してファラダイックキャパシタンスを改変することである。

本発明の別の目的は、かかる電極に使用するための官能化されたナノファイバーを提供することである。

#### 発明の概要

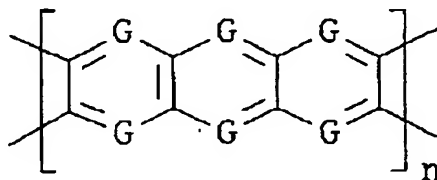
その最も広い態様においては、本発明はナノチューブ（ナノファイバー）を図1に示すような電気化学キャパシター電極に応用することに関する。特に、前記ナノファイバーはグラファイチックナノファイバーである。より詳しくは、本発明は高い表面積（ $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を有し且つ微小孔（即ち、2 nm未満の直径又は断面を有する細孔）を実質的に含有しないカーボンナノファイバーからなる電極に関する。更により詳しくは、本発明はかかる電極を電気化学キャパシターに使用することに関する。好ましくは、電極の各々は異なる官能基によって官能化されたカーボンナノファイバーからなる。

一態様において、本発明は約  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有するナノファイバーを含む電極を有するキャパシターに関する。有利には、ナノファイバー



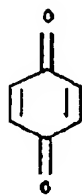
は実質的に微小孔を含有しない又は微小孔は表面積の5%以下に寄与する。

好ましくは、ナノファイバーは官能化されている、例えば、キノン、ヒドロキノン、第4級化芳香族アミン類、メルカプタン類又はジスルフィド類から選ばれた一つ又はそれ以上の官能基によって官能化されている。官能基は、式

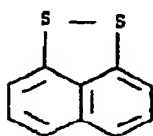


(式中、GはCH又はNである)

のラダーポリマーの中に含有されてもよいし、又は



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジスルフィド) 及び



(N, N' -ジメチルピラジン)

の一つ又はそれ以上のグラフェニック類似体 (graphenic analogue) であってもよい。

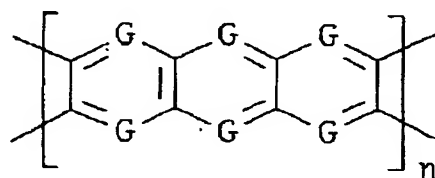
ナノファイバーは有利には、実質的に一定の直径を有する実質的に円筒状であるカーボンナノファイバーであり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイチック層を有し且つ熱分解付着炭素を実質的に含有しない。

ナノファイバーは熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されてもよい。被覆層は好ましくは、フェノール類・ホルムアルデヒド、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、及びH-レジンからなる群から選ばれた一つ又はそれ以上のポリマーからなる。

ナノファイバーは硬質の多孔性カーボン構造を形成するように互いにより合わされそして互いに連結されてもよい。

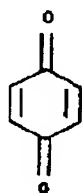
別の態様においては、本発明は約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい表面積を有するナノファイバーを含む電極に関する。有利には、ナノファイバーは実質的に微小孔を含有しない又は微小孔は表面積の5%以下に寄与する。

好ましくは、ナノファイバーは官能化されている、例えば、キノン、ヒドロキノン、第4級化芳香族アミン類、メルカプタン類又はジスルフィド類から選ばれた一つ又はそれ以上の官能基によって官能化されている。官能基は、式

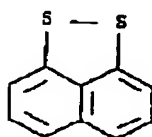


(式中、GはCH又はNである)

のラダーポリマーの中に含有されてもよいし、又は



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジスルフィド) 及び



(N, N' -ジメチルピラジン)

の一つ又はそれ以上のグラフェニック類似物であってもよい。

ナノファイバーは有利には、実質的に一定の直径を有する実質的に円筒状であるカーボンナノファイバーであり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイチック層を有し且つ熱分解付着炭素を実質的に含有しない。

ナノファイバーは熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されてもよい。被覆層は好ましくは、フェノール類-ホルムアルデヒド、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、及びH-レジンからなる群から選ばれた一つ又はそれ以上のポリマーからなる。

ナノファイバーは硬質の多孔性カーボン構造を形成するように互いにより合わされそして互いに連結されてもよい。

更に別の態様においては、本発明はキャパシターに関し、それは、

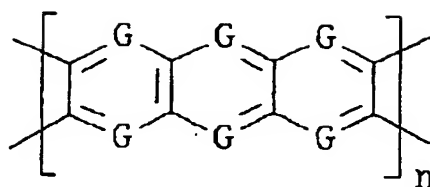
第一電極、該第一電極は約  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有するナノファイバーを含んでいる；

第二電極、該第二電極は約  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有するナノファイバーを含んでいる；及び

電極間に置かれた電極隔離板、該電極隔離板は電気不導性かつイオン伝導性の材料を含んでいる；  
を含む。

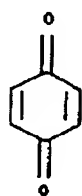
有利には、ナノファイバーは実質的に微小孔を含有しない又は微小孔は表面積の5%以下に寄与する。

電極のナノファイバーは官能化されている、例えば、キノン、ヒドロキノン、第4級化芳香族アミン類、メルカプタン類又はジスルフィド類から選ばれた一つ又はそれ以上の官能基によって。官能基は、式

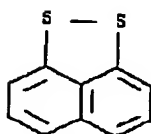


(式中、GはCH又はNである)

のラダーポリマーの中に含有されてもよいし、又は



(キノン)



(1, 8-ナフタリンジスルフィド) 及び



(N, N'-ジメチルピラジン)

の一つ又はそれ以上のグラフェニック類似体であってもよい。

前記第一電極のナノファイバーは前記第二電極の前記ナノファイバーと同じ官能基によって官能化されていてもよい。

前記第一電極及び前記第二電極のナノファイバーは有利には、実質的に一定の直径を有する実質的に円筒状であるカーボンナノファイバーであり、ナノファイバー軸と同軸のグラファイト層を有し且つ熱分解付着炭素を実質的に含有しない。

前記第一電極及び前記第二電極のナノファイバーは熱分解炭素質ポリマーの薄い被覆層で被覆されてもよい。被覆層は好ましくは、フェノール類-ホルムアルデヒド、ポリアクリロニトリル、スチレンDVB、セルロース系ポリマー、及び

H-レジンからなる群から選ばれた一つ又はそれ以上のポリマーからなる。

前記第一電極及び前記第二電極のナノファイバーは硬質の多孔性カーボン構造を形成するように互いにより合わさせそして互いに連結されてもよい。

前記第一電極のナノファイバーは前記第二電極の前記ナノファイバーとは異なる官能基によって官能化されていてもよい。

第二電極は有利には、前記第一電極とは異なるレドックス電圧を有する。好ましくは、前記第二電極のレドックス電圧はゼロ (NHE) に近い。

更に別の態様においては、本発明は複数のセルとセル間の電氣的接続とを含むキャパシターに関し、各セルは、

第一電極、該第一電極は約  $100\text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有するナノファイバーを含んでいる；

第二電極、該第二電極は約  $100\text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有するナノファイバーを含んでいる；及び

電極間に置かれた電極隔離板、該電極隔離板は電気不導性かつイオン伝導性の材料を含んでいる；

を含む。

更に別の態様においては、本発明は、約  $100\text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有するナノファイバー電極の2つの層と、電気不導性かつイオン伝導性の材料を含んでいる電極隔離板の少なくとも2つの層を含む、巻いたロールキャパシターに関する。

本発明はまた、

約  $100\text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有する第一電極；

約  $100\text{ m}^2/\text{g}$  より大きい表面積を有する第二電極、該第二電極は前記第一電極とは異なるレドックス電位を有する；

電極間に置かれた電極隔離板、該電極隔離板は電気不導性かつイオン伝導性の材料を含んでいる；

を含み、そしてレドックス反応が前記第一及び第二電極の表面だけで起こる、キャパシターに関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明のキャパシターの概略図である。

図2はスタック構成における図1のキャパシターの概略図である。

図3は図1のキャパシターの巻いたロール構成の概略図である。

図4は未処理のグラファイチックナノファイバー又は酸化されたグラファイチックナノファイバーどちらかから造った対称電極を使用しての0.05Mの硫酸中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)曲線を示すグラフである。

図5はキャパシターの電気的性能を表す等価回路図である。

### 発明の詳細な説明

#### 用語の定義

用語「官能基」は、それらが結合した化合物又は物質に特徴的な化学的及び物理的性質を与える原子団を称する。「官能化された」表面は、炭素による電子輸送のために及び電解質の中でのイオンとの相互作用のために利用可能であるように化学種が吸着又は化学結合されたカーボン表面を称する。本発明と典型的に関連する官能基としては、限定されるものではないが、 $-\text{SO}_3$ 、 $-\text{R}'\text{COX}$ 、 $-\text{R}'(\text{COOH})_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{R}'\text{CH}_2\text{X}$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{R}'\text{CHO}$ 、 $-\text{R}'\text{CN}$ が挙げられ、 $\text{R}'$ は炭化水素基であり、そして $\text{X}$ は $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 又はハロゲンである。

「グラフェニック」カーボンは、炭素原子の各々が、六角形の縮合環(複数)を形成する本質的に平面の層の中の3つの他の炭素原子と結合しているカーボンの形態である。層は直径に数個の環があるだけの小さな板状体である、又はそれはリボンであってもよく、長さ方向には多数個の環があるが、巾方向には数個の環しかない。層間の関係には秩序がなく、殆どが平行でない。層間の空間の多くは電気化学キャパシターにとって有効な細孔である。

「グラファイチック」カーボンにおいては、層は本質的に互いに平行であり且つ3.6Å以下の間隔である。

用語「微小孔」は、少なくとも一つの次元が小さ過ぎて二重層の形成又はファラダイック過程又はイオン拡散を許さないが窒素の吸着(BETを利用可能)をなお許す細孔を称する。

用語「ナノファイバー」、「ナノチューブ」及びフィブリルは、互いに交換可

能に使用されている。各々は、 $1\mu$ 未満の横断面（例えば、角のある角張ったファイバー）又は直径（例えば、丸い）を有する細長い構造体を称する。構造体は中空又は中実どちらであってもよい。

用語「ポリマー」は、多数の既知の方法のいずれかによってモノマーから形成された高分子量の物質を称する。

用語「細孔」は、被覆された又は被覆されないナノファイバーの表面における開口又は陥凹を称する。

用語「ブソンドキャパシタンス」及び「ファラダイックキャパシタンス」は、互いに交換可能に使用される。

用語「熱分解」は、熱だけの適用によって起こった物質の中の化学的变化を称する。

用語「比較的に」は、物理的性質の値の95%が平均値の $\pm 50\%$ の範囲内にあることを意味する。

用語「実質的に」は、物理的性質の値の95%が平均値の $\pm 10\%$ の範囲内にあることを意味する。

用語「表面積」は、BET技術により測定可能な物質の全表面積を称する。

用語「薄い被覆層」は、ナノファイバー上に付着した伝導性の非金属性物質の層を称する。代表的には、薄い被覆層は被覆用ポリマー物質の適用とその後のポリマーの熱分解とによって付着されたカーボン層である。

本発明並びに他の目的及びその特徴は、或る好ましい態様についての下記の記載から更に明確かつ完全に理解されるであろう。

図を引用すると、図1には、本発明の基本的なキャパシター構造（セル）の横断面を示されている。官能化されたナノファイバーのマット1A及び1Bは2つの別個の導体プレートメッシュ2に結合されて、 $100\text{m}^2/\text{g}$ より大きい又は好ましくは $200\text{m}^2/\text{g}$ より大きい高い表面積を有する2つの官能化されたナノファイバー電極4A及び4Bを形成する。導体プレートメッシュ2は金やアルミニウム等のような金属シート、又は細孔が官能化されたナノファイバー又は官能化されたナノファイバーメッシュで充填されているカーボンファイバーペーパーのようなカーボンシートであることができる。好ましくは、電極の寸法は長さ

及び巾が約5～10 cmであり、そして高さが約1 cmである。

2つの官能化されたナノファイバー電極4Aと4Bは、あらゆるイオン伝導性電解質（水性又は非水性）であることができる多孔性隔離板3によって隔離されている。各層は互いに緊密に接触しており、そして電解質は官能化されたナノファイバーのマットの細孔に完全に満ち溢れている。官能化されたナノファイバーのマット1A及び1Bは好ましくは、代表的には直径が100 Åで長さが数 $\mu$ であるフィブリルから形成されている。グラファイト同様、フィブリルは炭素原子の平行な層から構成されているが、平坦なグラファイトシートの多層としてではなくファイバーの長軸のまわりに配列した一連の同軸チューブの形態にある。

#### グラファイチックナノチューブ

ナノファイバーは電気化学キャパシターの中に様々な幾何学的形態で使用されてもよく、分散体として、集合体として、マット又はフィルムとして、大きな支持体に付着されたもの、又は他の材料と混合されそして複合体として使用されるものも包含される。ナノファイバーは主として、化学的に改変可能なグラファイチックカーボンからなる。それらは一般に、0.1  $\mu$ m以下の直径及び少なくとも5の長さ／直径比を有する。代表的には、0.01  $\mu$ mの直径と1～10  $\mu$ mの長さを有する。

1970年代から、ナノファイバー及びフィブリルは様々な応用にとって興味ある材料として確認されてきた。サブミクロンのグラファイチックナノファイバーはしばしば、気相成長カーボンファイバーと呼ばれている。カーボンナノファイバーは直径が1.0  $\mu$ m未満、好ましくは0.5  $\mu$ m未満、より好ましくは0.2  $\mu$ m未満であるバーミキュラーカーボンデポジット (vermicular carbon deposit) である。それらは様々な形態で存在しており、そして様々な炭素含有気体を金属表面において接触分解することを通して製造されてきた。かかるバーミキュラーカーボンデポジットはほとんど電子顕微鏡の出現以来観察されてきた。優れて早い時期の調査及び資料はベーカーとハリスの著作カーボンの化学と物理、ウォーカー アンド スローワー出版、第14巻、1987年、第83頁 (Baker and Harris, Chemistry and Physics of Carbon, Walker and Thrower ed., Vol. 14, 1978, p. 83) の中に見いだせる。また、N. ロドリゲズ、ジャーナル オ



ブ

マテリアルズ リサーチ、第8巻第3233頁(1993年) (Rodriguez, N., J. Mater. Research, Vol. 8, p. 3233(1993))を参照。

1976年には、エンドー等がかかるカーボンフィブリルが成長する基本的メカニズムを明らかにした(A. オベリンとM. エンドー、ジャーナル オブ クリスタリル グロウス、第32巻(1976年)第335～349頁(Obelin, A. and Endo, M., J. of Crystal Growth, Vol. 32(1976), pp. 335-349)を参照)。それらは、炭化水素含有気体の存在下で炭素の中に過飽和されていく金属触媒粒子から発生することがわかった。円筒状の秩序化したグラファイチックコアが押し出され、それはエンドー等によれば直ちに熱分解付着グラファイトの外層によって被覆されてしまう。熱分解オーバーコートを有するこれらフィブリルは典型的に $0.1\mu$ を越す直径を有し、より典型的には $0.2\sim 0.5\mu$ の直径を有する。

1983年に、テナント(Tennent)の米国特許第4,663,230号は、熱分解炭素によって汚染されていない円筒状の秩序化したグラファイトコアを成長させることに成功した。従って、テナントの発明はより小さな直径の代表的には $35\sim 700\text{Å}$ ( $0.0035\sim 0.070\mu$ )のフィブリルおよび秩序化した「成長したままの」グラファイチック表面の入手を提供した。それよりも完全でない構造ではあるがやはり熱分解炭素を含有しないフィブリル性カーボンも成長した。

フィブリル、バッキーチューブ及びナノチューブは、強化材として商業的に入手可能な連続した炭素繊維とは区別することができる。大きいことが望ましいが不可避免的に有限のアスペクト比を有するフィブリルとは対照的に、連続炭素繊維はアスペクト比( $L/D$ )が少なくとも $10^4$ 、しばしば $10^6$ 又はそれ以上である。連続繊維の直径もまた、フィブリルのそれよりもはるかに大きく、常に、 $>1.0\mu$ であり、代表的には $5\sim 7\mu$ である。

連続炭素繊維は、有機の前駆体繊維、通常、レーヨン、ポリアクリロニトリル(PAN)及びピッチ、の熱分解によって製造される。従って、それらはその構

造内にヘテロ原子を包含するかも知れない。「製造したままの」連続炭素繊維のグラファイト特性は変化するが、それら繊維は後続のグラファイト化工程を

受けてもよい。存在するとしてもグラファイト面のグラファイト化度、配向及び結晶化度における相違や、可能性のあるヘテロ原子の存在や、更に基質直径における絶対的相違は、連続繊維での経験をしてナノファイバー化学の予測を乏しいものになっている。

テナントの米国特許第4, 663, 230号には、連続したサーマルカーボンのオーバーコートを含むしない且つフィブリル軸に実質的に平行な多数のグラファイト外層を有するカーボンフィブリルが記載されている。そういうものとして、それらはそれらのc軸、即ち、それらの円筒軸に対して実質的に垂直な、グラファイトの湾曲層の接線に垂直である軸、を有するとして特徴付けられるかも知れない。それらは一般に、 $0.1\mu$ より大きくない直径と、少なくとも5の長さ/直径比を有している。望ましくは、それらは連続したサーマルカーボンのオーバーコートすなわち製造に使用した供給気体の熱分解から生じた熱分解付着炭素を実質的に含有しない。

テナントの米国特許第5, 171, 560号には、サーマルオーバーコートを含有しないで、そしてフィブリル軸に実質的に平行なグラファイト層を有していて、前記フィブリル軸上の前記層の突起が少なくとも2つのフィブリル直径の距離分延びている、カーボンフィブリルが記載されている。代表的には、かかるフィブリルは実質的に一定直径の実質的に円筒状のグラファイトナノファイバーであり、そしてそれらのc軸がそれらの円筒軸に実質的に垂直であるところの円筒状のグラファイトシートからなる。それらは熱分解付着炭素を実質的に含有せず、 $0.1\mu$ 未満の直径と5より大きい長さ/直径比を有する。これらのフィブリルは本発明において第一に関心がもたれるものである。

カーボンフィブリルの形成に関する更なる詳細は、スナイダー(Snyder)等の1988年1月28日出願の米国特許出願第149, 573号及び1989年1月28日出願のPCT出願第US89/00322号(「カーボン フィブリルズ」)WO第89/07163号、及びモイ(Moy)等の1989年9月28日出願

の米国特許出願第413,837号及び1990年9月27日出願のPCT出願第US90/05498号（「フィブリル集合体とその製造法(Fibril Aggregates and Method of Making Same)」）WO第91/05089号、の開

示の中に見いだすことができ、それら出願のいずれもが本発明と同じ譲受人に譲渡されている。

モイ等の1992年5月22日出願USSN 07/887,307号には、互いに無作為に絡み合わされてバードネスト (bird nest) (「BN」)に似た絡み合ったフィブリルの球を形成していて（走査電子顕微鏡によって測定したときに）多様な巨視的形態を有している集合体として製造されたフィブリル；又は、実質的に同じ相対配向を有しそしてコマヤーン (combed yarn) (「CY」)の外観を有する真っ直ぐな又は僅かに曲がった又はよじれたカーボンフィブリルの束からなる集合体として製造されたフィブリル、例えば、各フィブリルの長軸は（個々の曲がり又はよじれにもかかわらず）束の中の周りのフィブリルの方向と同じ方向に延びている；又は、互いにゆるく絡み合わされて「オープンネット」 (open net) (「ON」)構造を形成している真っ直ぐ乃至僅かに曲がった又はよじれたフィブリルからなる集合体として製造されたフィブリル；が記載されている。オープンネット構造では、フィブリルの絡み度合はコマヤーン集合体（ここでは個々のフィブリルは実質的に同じ相対配向を有する）で観察されるものよりも大きい、バードネストのものよりも小さい。CY集合体及びON集合体はBNよりも容易に分散されるので、構造体全体を通して均一な性質が要望される複合体加工においてそれらを有効ならしめる。

フィブリル軸上のグラファイチック層の突起がフィブリル直径2つ分より小さな距離延びている場合には、横断面におけるグラファイチックナノファイバーの炭素面はヘリングボーン (herring bone) 外観を帯びる。これらはフィッシュボーンフィブリルと称される。ゲウス (Geus) の米国特許第4,855,091号は、熱分解オーバーコートを実質的に含有しないフィッシュボーンフィブリルを製造する方法を提供する。これらフィブリルも本発明の実施に有効である。

上記の触媒作用で成長したフィブリルに似た形態のカーボンナノチューブが、

高温炭素アークの中で成長された（イイジマ、ネーチャー第354巻第56頁、1991年(Iijima, Nature 354 56 1991)。これらアーク成長ナノファイバーはテナントの当初の触媒作用で成長したフィブリルと同じ形態を有することが今や一般に受け入れられている（ウィーバー、サイエンス第265巻、1994年

(Weaver, Science 265 1994)。アーク成長カーボンナノファイバーも本発明に有効である。

フィブリルはS. イイジマのネーチャー第354巻第56頁（1991年）及びS. イイジマとT. イチハシとY. アンドーのネーチャー第356巻第776頁（1992年）によって報告されたナノチューブに似た寸法及び形態を有しており、電気アークプロセスによって製造され、そして最近ではS. アマリックス(Amelinckx)等によって触媒作用で製造された：サイエンス第265巻第635頁（1994年）。

アーク成長細管とは対照的に、気相成長フィブリル性カーボンは無定形カーボンで汚染されていない自由流動性の集合体又はその他のグラファイチック非チューブ構造体として製造される。集合体の多孔度は非常に高い。これら集合体は分散されることができ、そしてフェルトファイバーマットに似た互いに連結されたフィブリルナノチューブからなるマクロ構造体に再集合されることができる。

カーボンナノチューブは酸素含有基の高い表面濃度を生じるように酸化されることができる（1990年11月29日にWO第90/14221号として公開されたベニング(Bening)等のPCT/US90/02667号；T. マッカーシー(McCarthy)とR. ベニングの、ポリマー プレプリント (Polymer Preprints) 第30巻第1号第420頁（1990年））。これら酸化されたナノチューブは極性溶媒の中に容易かつ高度に分散可能であり、そして約1.0 g/ccのような高い密度をもつマットを形成する。また、それらの酸性官能基は通常の有機反応によって実質的にあらゆる所望の第二の官能基に変換可能であり、それによって広範囲の表面親水性又は疎水性を与える。

フィブリルは電気伝導性である。個々のフィブリルの導電率は測定するのが難しいが、一つの試み（1994年のサンフランシスコでのMRS会議で呈示され

たG. ホワイトサイデスとC. S. ワイスバッヘルの「個々のカーボンナノチューブの導電率の測定」(Whitesides, G. and Weisbacher, C.S., "Measurement of the Conductivity of Individual Carbon Nanotubes")) は、

$9.5 (\pm 4.5) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の値の推定抵抗率、即ち、グラファイト化炭素について典型的に測定されたものより僅かに高い抵抗率、を生じた。マット電極

状に圧縮した場合、温度の関数としての抵抗率の丁寧な測定は、室温において、 $24 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の値を示す。

その小さな直径故に、フィブリルはBET測定によって測定したとき約 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。表面積のこの値は平均フィブリル寸法に基づく計算によっても到達できる。計算とBET測定の間の一一致は、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ がフィブリルの外表面上の全部であることを実証している。フィブリルマット電極1A及び1Bの分析の電気化学的作用は、フィブリル表面積の全部が電気化学プロセスのために利用可能であることを実証している。例えば、フィブリルマット電極の二重層帯電容量はフィブリルマット密度の広範囲にわたって、電極の中のフィブリルの質量と共に直線的に変動する。

一態様においては、電極4Aと4Bは対称拡散二重層キャパシターを形成するために同じである。言い換えれば、フィブリルマット1Aと1Bは対称電極を形成するために同じ官能基によって官能化されている（又は同じように酸化されている）。極めて小さな有効プレート隔離を形成する拡散二重層は電圧を適用されたときに電極-電解質界面に自然に発生する。従って、分極二重層は電荷を分離する数百万個の薄いプレートからなる各電極にて形成される。

図4のサイクリックボルタンメトリー(CV)曲線は未処理のナノファイバー電極の挙動と硝酸で酸化されたものからなる電極の挙動との間の大きな相違を示している。未処理のナノファイバー電極を使用した曲線Aの矩形の形状は、純粋に静電容量的な二重層帯電の特徴である。フィブリルマット1A及び1Bの中の細孔は電荷を分離する数百万の薄い「プレート」として作用するので、「プレート」間の間隔が最小である間は「プレート」の総面積が最大になる。二重層キャパシタンスは硝酸で酸化されたフィブリルのCVに約 $44 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 寄与する。

ファラダイックプロセスは硝酸で酸化されたフィブリルを使用したC V曲線Bの非矩形の形状によって示される。図4は硝酸で酸化されたフィブリルが二重層寄与に匹敵する大きなブソイドキャパシタンスを有することを示している。

電気化学キャパシターでのナノファイバーの有用性の直接表示は、硫酸電解質中での酸化ナノファイバー電極のACキャパシタンスの測定から生じる。図1のデバイスは約 $1.0 \text{ g/cc}$ の密度を有する酸化(官能化)ナノファイバーマット

から造った電極を用いて集成した。キャパシタンスと等価直列抵抗(ESR)は方法DOD-C-29501に従って、 $65 \times 10^3 \sim 10^{-3} \text{ Hz}$ の周波数範囲にわたって0ボルトと1.0ボルトのバイアスで10ミリボルトのAC信号を使用して室温で測定した。要約すると、低周波数、0ボルトのバイアスで $3.23 \text{ F}$ のキャパシタンスが測定され、それは酸化された電極のナノファイバーについての $86 \text{ F/g}$ のキャパシタンスに相応している。このデバイスは、0ボルトのバイアスでは約 $2 \text{ Hz}$ までは及び1ボルトのバイアスでは約 $4 \text{ Hz}$ までの周波数では理想的な静電容量挙動を示した。等価直列抵抗は約 $0.1 \Omega$ であった。

測定されたキャパシタンスが有意なファラダイック成分を含有すると考えられる幾つかの理由が存在する：

- 1) 1ボルトのバイアス電位における測定キャパシタンスは0ボルトにおけるその約半分である。
- 2) 図4に示されるようなサイクリックボルタンメトリー。
- 3) カーボンの「代表的」表面キャパシタンスは $10 \sim 40 \mu\text{F/cm}^2$ に及ぶが、基底面グラファイトのキャパシタンスはたった $3 \mu\text{F/cm}^2$ であると測定されている(J. P. ランディンとE. イエーガー、ジャーナル オブ エレクトロアナリタイカル ケミストリー第36巻第257頁(1972) (Randin, J. P. and Yeager, E., J. Electroanal. Chem. 36, 257(1972)) ; J. P. ランディンとE. イエーガー、同書の第58巻第313頁(1975)) ; ナノチューブの表面は主として基底面グラファイトであると予想されるのである。

ナノファイバー系電気化学キャパシターの基本的利点が存在する。

第一に、図4のサイクリックボルタンメトリーに示されているように、全体的

に微小孔が存在しないので  $200\text{ m}^2/\text{g}$  にわたって異常に利用可能な表面が提供される。従って、求めるものは、大抵の炭素系電極に特有のより大きい比表面積のより劣悪な利用に比べて  $200\text{ m}^2/\text{g}$  の  $100\%$  利用である。

また、高エネルギー密度の電気化学キャパシターデバイス用に電気接続（図示されてない）によって互いに接合されてもよいマルチセルスタック 10（図 2）を形成するために、図 1 のキャパシターセルを反復することにより、似た層をもつ電極と隔離板から構成される追加のセルを造りだすことができる。個々のキャ

パシター電極は、図 2 に図解されているように、電気不導性であるがイオン伝導性の隔離板 3 によって互いに電氣的に絶縁されている。セル内電圧差を維持するためには電気不導性は欠くことが出来ない。加えて、隔離板 3 はイオン伝導、電気化学キャパシターの内部抵抗の主な成分、を促進するのに十分な多孔性でなければならない。

セルを積み重ねてマルチセルスタック 10 をつくる代わりに、電極を長くし、そして高エネルギー密度の電気化学キャパシターデバイスを提供するために図 3 に示されているように「ゼリーロール」20 の状態に巻くことができる。

好ましくは、「ゼリーロール」20 においては、電極は長さが約  $100\text{ cm}$  であり、そして巾が約  $5\text{ cm}$  である。

加えて、ナノファイバーの段階でファラダイック寄与を改変するためにナノファイバーを表面処理することができ次いで簡単な濾過によって電極マットの状態に集成することができるという能力が存在する。このことは一度形成されたら本質的に誘導体化することが難しいエーロゲルやその他の高い表面積の炭素とは対照的である。

本発明の別の態様によれば、電極は熱分解炭素質ポリマーの非常に薄い多孔性層で被覆されているナノファイバーから構成されてもよい。それから、薄いポリマー層に熱を適用してポリマーの非炭素成分を熱分解し、それによってポリマーの中の以前これら非炭素成分があったところに「細孔」が残される。非炭素ポリマー成分の熱分解によって残された細孔は増加した表面積を効率的に生み出す。ナノファイバーの有効表面積は「活性化」として知られるプロセスにより更に増

加させてもよい。かかる高表面積ナノファイバーとその製造方法はハワード テナント(Howard Tennent)とデービッド モイ(David Moy)とチュン・ミングニウ(Chun-Ming Niu)による「高表面積ナノファイバー、その製造方法、その使用方法及びそれを含有する製品(High Surface Area Nanofibers, Methods of Making, Methods of Using and Products Containing Same)」と題する同時出願された暫定出願第 号(CMS包袋番号370077-3630)に記載されており、それは本願明細書の中に組み入れられる。

理想的には表面基だけが関与するので、充電/放電の事象は急速であり、物理的不安定につながるかも知れない過剰の分子転位反応は回避される。従って、バッテリーのメカニズムとエネルギー密度の状況を侵害する間に、電気化学キャパシターのパワー密度と寿命の利点は維持される。

本発明の更に別の態様によれば、電極は互いにより合わされたカーボンナノファイバーからなる硬質の多孔性構造の形態にあるナノファイバーから成ってもよい。ナノファイバーが結合を形成するようにするか又はファイバーの交叉点で他のナノファイバーと接着されるようにすることによってナノファイバーの硬さは改良される。結合は、ナノファイバーの表面を結合を促進するように化学的に改変することにより、「接着」剤を添加することにより及び/又はナノファイバーを熱分解して連結点で融合又は結合を起こさせることにより、誘発させることができる。かかる構造とその製造方法は、ハワード テナント(Howard Tennent)とデービッド モイ(David Moy)とチュン・ミング ニウ(Chun-Ming Niu)による「硬質の多孔性カーボン構造、その製造方法、その使用方法及びそれを含有する製品(Rigid Porous Carbon Structures, Methods of Making, Methods of Using and Products Containing Same)」と題する同時出願された米国暫定出願第

号(CMS包袋番号370077-3480)に記載されており、それは本願明細書の中に組み入れられる。

本発明の更に別の態様によれば、異なるレドックス電位をもつ2つの電極4A及び4Bが使用される。言い換えれば、ナノファイバーマット1A及び1Bの各々は異なる官能基によって官能化されて異なるファラダイック特性をもつ非対称



電極を形成する。有利には、ナノファイバー電極の一方はゼロ（標準水素電極、NHE）に近いレドックス電圧を有する。

かかる非対称ファラダイックプソイドキャパシターは初期電圧がその官能基のレドックス電位の差であるときには純粋な二重層キャパシターのエネルギーの4倍まで蓄積することができる。これは、二重層キャパシターの平均電圧がその初期電圧の半分であり放電すると0ボルトになるからであり且つ二重層キャパシターデバイスの2つの電極が直列に連結した2つの別個のキャパシターとして作用するからである。従って、各々にかかる電圧はデバイス電圧のたったの半分である。

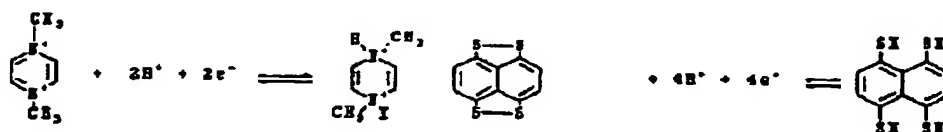
レドックス電位の差が1ボルトである表面基を担持し、デバイス重量の50%が電極重量であると推定し、そして表面炭素6個当たり1個の官能基の負荷を有する2つの $200\text{ m}^2/\text{g}$ の電極は、 $15\text{ Wh/Kg}$ の比エネルギーを達成するであろう。より高い表面積では、より低い負荷ですむであろう。

電極がデバイス重量の50%を構成すると仮定し、1ボルトで測定した等価直列抵抗に基づいて、 $3350\text{ W/Kg}$ のピークパワーが算出される。

フィブリルの比キャパシタンスは次の2つの方法で数倍に増加する：（1）高濃度のレドックス基によって官能化することができる熱分解炭素質ポリマーの非常に薄い多孔質層で被覆することによって有効表面積を増加させる；及び（2）その中に（別個に）強い酸化又は還元電気を有するかかる基を組み入れる。理想的には、コンベンショナルバッテリーと違って、電極の表面での又は表面近くでのレドックス反応は相変化を伴わない。コンベンショナルバッテリーでは、一つの酸化状態から別の酸化状態への転化は一つの相の実質的に全てが別の相に転化されるまで理想的には唯一の電位で進行する（B. E. コンウェイの「電気化学エネルギー蓄積における‘スーパーキャパシター’から‘バッテリー’への挙動の転移」、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサイエティ第138巻第6号、1991年6月（B.E. Conway 'Transition from' Supercapacitor' to' Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage, "J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 6, June 1991）を参照、これは本願明細書中に組み入れられる）。

本質的に、これは純粋キャパシターと再充電可能なバッテリーの間のハイブリッドをもたらすであろう。

好ましくは、酸化用半電池(half cell)は酸化されたナノファイバーに観察されるブソンドキャパシタンスの原因となると考えられるキノン／ヒドロキノン対である。もう一方の半電池は好ましくは、第4級化芳香族アミン類、又はメルカプタン-ジスルフィド対を含有する：



好ましくは、これら基を含有するポリマーは芳香環のラダーである：



炭素質ポリマーはアセチレンの酸化カップリングと環化によって形成される。含窒素ラダーはシアノゲンの重合によって又は炭素質ポリマーの熱分解脱水素とその後のN<sub>2</sub>との反応によって形成される (G. アーリ著炭素の素平衡化学、ワイリー、NY、1989年(Urry, G., Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, NY 1989))。ポリマーは既知の芳香族反応によって又は熱分解脱水素とその後のO<sub>2</sub> (同上の書物)、S<sub>2</sub>又は官能化されたアセチレンとの反応によって官能化される。

概括的には、粒子は官能化されたナノファイバー、即ち、その表面が一つ又はそれ以上の物質と反応又は接触してその上に様々な化学種の化学的置換又は物理的吸着のための活性サイトを付与されているナノファイバーである。

マッカーシー等の1989年5月15日出願の米国特許出願第351,967号には、カーボンフィブリルの表面を酸化するための方法が記載されており、そこには、フィブリルの表面を酸化するのに十分な条件 (例えば、時間、温度、及び圧力) 下でフィブリルを酸化剤 (硫酸H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>や塩素酸カリウムKClO<sub>3</sub>も

包含される)と接触させることも包含されている。マッカーシー等の方法に従って酸化されたフィブリルは不均一に酸化されており、即ち、炭素原子はカルボキシル、アルデヒド、ケトン、フェノール性の及びその他のカルボニル基の混合物によって置換されている。

ナノファイバーは硝酸による処理によっても不均一に酸化されてきた。国際出願PCT/US94/10168号は官能基の混合物を含有する酸化フィブリルの形成を開示している。M. S. ホウゲンバード (Hoogenvaad) 等も(1994年、ベルギー、ブリュッセルにおける、不均一触媒の製造のための科学的基礎についての第6回国際会議 (Sixth International Conference on Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts) で呈示した「新規炭素支持体に支持された金属触媒 (Metal Catalysts supported on a Novel Carbon Support)」)、フィブリルに支持された貴金属の製造においてはフィブ

リルをまず硝酸で酸化することが有益であることを見いだした。酸によるかかる前処理は炭素で支持された貴金属触媒の製造においては標準的な工程であり、かかる炭素の通常の源を与えられたときに、望ましくない材料の表面を清浄にするのと同じように、それを官能化することは有益である。

公開された研究において、マッカーシーとベニングは(ポリマー プレプリント ACS デビジョン オブ ポリマー ケミストリー 第30巻 第1号第420頁(1990年))、表面が様々な酸化された基から構成されたことを実証するために酸化フィブリルの誘導体を製造した。彼らが製造した化合物、フェニルヒドラゾン類、ハロ芳香族エステル類、第一トリウム塩、等々は、それらの分析有用性、例えば、鮮やかに着色すること、又は何らかのその他の強度及び容易に同定され区別されるしるしを有することを理由に、選ばれた。

#### 官能化されたナノファイバー

有利には、ナノファイバーは官能化されたナノファイバー、即ち、それらに関連した官能性化学成分を有するように表面が均一又は不均一に修飾されているナノファイバー、である。ナノファイバー表面は酸化剤又はその他の化学物質との反応によって官能化されてもよい。ナノファイバー表面は化学反応によるか又は

化学反応性をそれ自体有する種の物理吸着によるかどちらかによって均一に修飾されてもよい。ナノファイバー表面は例えば酸化によって修飾されてもよいし、そして他の官能基との反応によって更に修飾されてもよい。ナノファイバー表面はナノファイバーが様々な基質の中の化学基に化学的に反応又は物理的に結合することができるように官能基のスペクトルによって修飾されてもよい。

ナノファイバーの複合体構造はフィブリル上の官能基を或る範囲のリンカーの化学作用によって互いに連結させることによって得られる。

ナノファイバーはキャパシターの諸性質を向上させるように官能化されてもよい。官能化されたナノファイバー及びその製造方法は、1994年12月8日出願の、官能化されたナノチューブ (FUNCTIONALIZED NANOTUBES)、に関する米国特許出願第08/352,400号に記載されており、それは本願明細書中に組み入れられる。このナノファイバーは、次の式を有する好ましく官能化されたナノファイバーである：



式中、

nは整数であり、Lは0.1nより小さい数であり、mは0.5nより小さい数であり、

Rの各々は同一であって、

$SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $CHO$ ,  $CN$ ,  $COCl$ , ハライド,  $COSH$ ,  $SH$ ,  
 $R'$ ,  $COOR'$ ,  $SR'$ ,  $SiR'_3$ ,  $Si(OR')_yR'_{3-y}$ ,  $Si(O-SiR'_2)_2OR'$ ,  $R''$ ,  
 $Li$ ,  $AlR'_2$ ,  $Hg-X$ ,  $TlZ_2$  及び  $Mg-X$ ,

から選ばれ、

yは3以下の整数であり、

$R'$ はアルキル、アリール、ヘテロアルキル、シクロアルキル、アラルキル又はヘテロアラルキルであり、

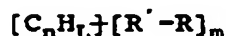
$R''$ はフルオロアルキル、フルオロアリール、フルオロシクロアルキル、フルオロアラルキル又はシクロアリールであり、

Xはハライドであり、そして

Zはカルボキシレート又はトリフルオロアセテートである。

炭素原子、C<sub>n</sub>は、ナノファイバーの表面炭素である。

ナノファイバーには、不均一に置換されたナノファイバーも包含される。また式



(式中、n、L、m、R' 及びRは上記と同じ意味を有する)

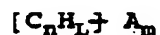
を有する官能化されたナノファイバーも包含される。

均一に置換されているナノファイバー及び不均一に置換されているナノファイバーどちらにおいても、表面炭素C<sub>n</sub>は反応されている。グラファイチックナノファイバーの表面層の中の大抵の炭素原子は、グラファイトにおいてそうであるように、基礎面炭素である。基礎面炭素は化学的攻撃に対して比較的不活性である。欠陥サイトには、例えば、グラファイト面がナノファイバーの周りに十分に延びることに失敗したところには、グラファイト面のエッジ炭素原子に類似した炭素原子が存在する(エッジ炭素及び基礎面炭素に関する議論については、アー

リ著、炭素の素平衡化学、ワイリー、NY、1989年(Urry, Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, New York 1989)を参照)。

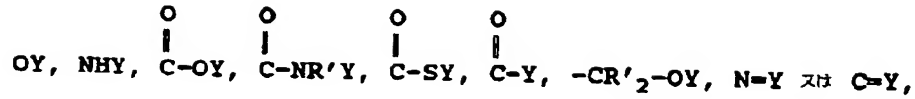
欠陥サイトにおいては、ナノファイバーのもっと下の内層のエッジ又は基礎面の炭素が露出しているであろう。用語、表面炭素はナノファイバーの最外層の基礎面とエッジの全炭素ばかりでなく、最外層の欠陥サイトにおいて露出する下層の基礎面及び／又はエッジどちらの炭素をも包含する。エッジ炭素は反応性であり、そして炭素原子価を満たすために若干のヘテロ原子又は基を含有しなければならない。

上記の置換ナノファイバーは有利には更に官能化されてもよい。かかる組成物には、式



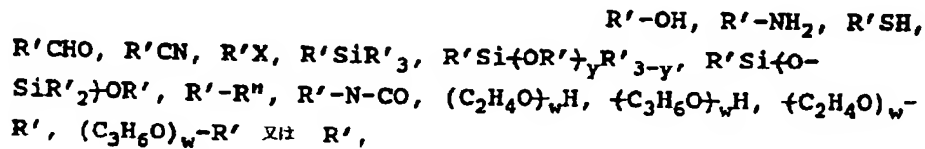
[式中、炭素はナノファイバーの表面炭素であり、n、Lおよびmは上記の通りであり、

Aは



から選ばれ、

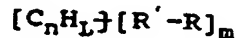
Yは、タンパク質、ペプチド、酵素、抗体、ヌクレオチド、オリゴヌクレオチド、抗原、又は酵素基質、酵素阻害物質又は酵素基質の遷移状態類似物、の適切な官能基であり、又は



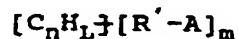
から選ばれ、

そしてwは1より大きくかつ200より小さい整数である]の組成物が包含される。

構造

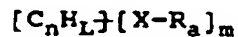


の官能性ナノファイバーは、式



を有する組成物を生成するように官能化されてもよい。式中、n、L、m、R'およびAは上記定義通りである。

本発明の粒子としては、或る種の環式化合物が吸着されているところのナノファイバーも挙げられる。これらには、式



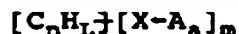
(式中、nは整数であり、Lは0.1nより小さい数であり、mは0.5nより小さい数であり、aはゼロであるか又は10より小さい数であり、Xは多核芳香族、ポリヘテロ核芳香族またはメタロポリヘテロ核芳香族の成分であり、そして

Rは上記の通りである)

の物質の組成物が包含される。

好ましい環式化合物は、コットンとウィルキンソンのアドバンスド オーガニック ケミストリー (Cotton and Wilkinson, Advanced Organic Chemistry) の 76 頁に記載されている通りの平面状の巨大環式化合物である。吸着にとってより好ましい環式化合物はポリフィリン類およびフタロシアニン類である。

吸着された環式化合物は官能化されてもよい。かかる組成物としては、式



(式中、m、n、L、a、XおよびAは上記定義通りであり、そして炭素は上記の通り実質的に円筒状のグラファイチックナノファイバーの表面炭素である)の化合物が挙げられる。

上記のように官能化されたカーボンナノファイバーはマトリックスの中に組み入れられてもよい。好ましくは、マトリックスは、有機重合体 (例えば、熱硬化樹脂、例えば、エポキシ、ビスマレイミド、ポリアミド、またはポリエステル樹脂；熱可塑性樹脂；反応射出成形樹脂；又はエラストマー、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、またはシス-1, 4-ポリブタジエン)；無機重合体 (例えば、ポリマー性無機酸化物、例えばガラス)、金属 (例えば、鉛または銅)、またはセラミック材料 (例えば、ポルトランド セメント) である。

官能基は、カーボンナノファイバーと強い酸化剤とを、前記ナノファイバーの表面を酸化するのに十分な時間接触させ、そして更に前記ナノファイバーを酸化表面に官能基を付加するのに適する反応体と接触させることによって、カーボンナノファイバーの表面に導入されてもよい。好ましくは、酸化剤は強酸中のアルカリ金属塩素酸塩の溶液からなる。別の態様においては、アルカリ金属塩素酸塩は塩素酸ナトリウム又は塩素酸カリウムである。好ましい態様においては、使用される強酸は硫酸である。酸化のために十分な時間は約0.5時間～約24時間である。

カーボンナノファイバーの網目構造は、カーボンフィブリルと酸化剤を十分な時間接触させてカーボンナノファイバーの表面を酸化し、この表面酸化されたカ

ーボンナノファイバーをカーボンナノファイバーの表面に官能基を付加するのに適する反応体と接触させ、そしてこの表面官能化されたナノファイバーをカーボンナノファイバーの網目構造を生成するのに有効な架橋剤と更に接触させることによって、製造される。好ましい架橋剤はポリオール、ポリアミンまたはポリカルボン酸である。

官能化されたナノファイバーはナノファイバーの硬質網目構造の形態であってもよい。酸官能化ナノファイバーのよく分散された三次元網目構造は、例えば、酸基（インター・フィブリル）をポリオールまたはポリアミンによって交叉結合させて硬質網目構造を形成することによって安定化されてもよい。

ナノファイバー粒子としては、本発明の官能化されたナノファイバーを連結することによって形成された三次元網目構造も挙げられる。これら複合体として、直接結合又は化学成分からなる一つ又はそれ以上のリンカーによって連結された少なくとも2つの官能化ナノファイバーが挙げられる。これらの網目構造は顕著に一樣な均等な孔径の多孔質媒体を構成する。

これらのナノファイバーの間の隙間は大きさ及び形状どちらにおいても不規則であるが、細孔として考えることができ、そして多孔質媒体を特徴付けるのに用いられる方法によって特徴付けることができる。かかる網目構造の中の隙間の大きさは、ナノファイバーの濃度及び分散度、及び架橋剤の濃度及び鎖長によってコントロールすることができる。

各々の場合に、ナノファイバーの表面に関連する官能基を付与するように、ナノファイバーの表面を化学的に修飾する方法及びナノファイバーの表面に種を物理的に吸着させる方法を説明する。

#### ナノファイバーを官能化する方法

本発明の官能化されたナノファイバーはスルホン化や、脱酸素されたナノファイバー表面への求電子付加や、メタレーションによって直接製造できる。アーク成長ナノチューブを使用する場合には、官能化に先立って長大な精製を必要とするかも知れない。エバスン等（ネーチャー第367巻第519頁（1994年））（Ebbesen et al. (Nature 367 519(1994))）は、かかる精製のための手順を与えて



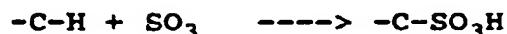
いる。

好ましくは、カーボンナノファイバーはそれらを官能化剤と接触させる前に加工される。かかる加工はナノファイバーを溶剤中に分散させることを包含するであろう。場合によっては、それから、カーボンナノファイバーは更なる接触に先立って濾過され乾燥される。

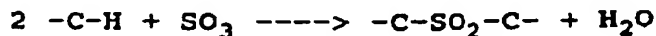
### 1. スルホン化

背景技術は次の文献に記載されている：J. P. マーチ、アドバンスド オーガニック ケミストリー、第3版、ワイリー、ニューヨーク、1985年；H. ハウス、モダン シンセティック リアクションズ、第2版、ベンジャミン／カミングズ、メンロパーク、CA州、1972年(March, J.P., Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., Wiley, New York 1985; House, H., Modern Synthetic Reactions, 2nd Ed., Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA 1972)。

活性化されたC-H（芳香族のC-Hも含まれる）結合はSO<sub>3</sub>を20%まで含有する濃硫酸の溶液である発煙硫酸(oleum)を使用してスルホン化することができる。通常の方法は発煙硫酸を使用してT～80℃の液相によってである；しかしながら、活性化されたC-H結合は不活性な非プロトン性溶媒中のSO<sub>3</sub>又は気相中のSO<sub>3</sub>を使用してスルホン化することも可能である。反応は次の通りである：



過剰反応は次の反応に従ってスルホンの生成を生じる：



### 製造A

#### SO<sub>3</sub>を使用時のC-H結合の活性化

反応は気相中と溶液中で行い、結果に有意差を生じなかった。気相反応はリンドバーク炉によって加熱された水平アルミナ管反応器中で行った。気体流入／流出管を装着した、濃硫酸中の20% SO<sub>3</sub>を含有する多口フラスコを、SO<sub>3</sub>源として使用した。

磁製ボートの中のフィブリル（BNまたはCC）の秤量試料を、気体導入口を備えた1"管の中に入れた；流出口は濃硫酸バブラートラップ（bubbler trap）に接続した。反応器全体にアルゴンを20分間フラッシュして全空気を除去し、そして試料を300℃に1時間加熱して残留水分を除去した。乾燥後、アルゴン下で温度を反応温度に調節した。

所定温度が安定化したら、SO<sub>3</sub>源を反応管に接続し、そしてアルゴン流を使用してSO<sub>3</sub>蒸気をアルミナ管反応器の中に送った。反応は所定温度で所定時間行い、その後で反応器をアルゴン流の下で冷却した。それからフィブリルを5" Hg真空で90℃で乾燥して乾燥重量増加を得た。スルホン酸（-SO<sub>3</sub>H）含有量は0.010NのNaOHとの反応および0.010NのHClによる逆滴定で終点としてpH6.0を使用して求めた。

液相反応は温度計／温度コントローラー及び磁気攪拌機を装着した100ccの多口フラスコの中でSO<sub>3</sub>20%を含有する濃硫酸中で行った。濃硫酸（50）の中のフィブリルスラリをフラスコに入れた。発煙硫酸溶液（20cc）を反応器に加える前に～60℃に予め加熱した。反応後、酸スラリーを砕いた氷の上に注ぎ、そして直ちに1リットルの脱イオン水で希釈した。固体を濾過し、そして洗浄排出液のpHが変化しなくなる迄、脱イオン水で完全に洗浄した。フィブリルを5" Hg真空で100℃で乾燥した。濾過での移し替えによる損失のせいで、正確な重量増加は観察されなかった。結果は表1に列挙されている。

表1

## 反応のまとめ

X.	実験#	反応	試料	フィブリル	温度	乾燥	SO <sub>3</sub> H濃度
			重量g	のタイプ	℃		
1A	118-60A	気相	0.20	CY	110	15m	9.3%
1B	118-61A	気相	0.20	BN	100	30m	8.5%
1C	118-61B	気相	0.20	BN	65	15m	4.2%
1D	118-56A	液相	1.2	CY	50	10m	0.33
1E	118-56B	液相	1.0	CY	25	20m	0.40

気相または液相での反応によってスルホン酸含量に有意差はなかった。温度効果はあった。より高い温度の反応（気相）は、より高い量のスルホンを与える。118-61Bでは、4.2%の重量増加はスルホン酸含量（理論値は0.51ミリ当量/gであった）と一致した。実験60Aおよび61Aはスルホン酸含量によるだけと説明するには高すぎる重量増加を有した。従って、かなりの量のスルホンも製造されたと推定された。

## 2. 無酸化フィブリル表面への付加

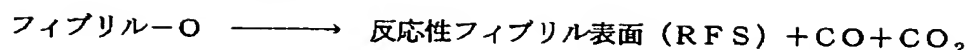
背景技術は次の文献に記載されている：G. アーリ著、炭素の素平衡化学、ワイリー、NY、1989年 (Urry, G., Elementary Equilibrium Chemistry of Carbon, Wiley, New York 1989)。

フィブリルの中の表面炭素はグラファイトのように挙動する；すなわち、それらは基礎面炭素とエッジ炭素の両方を含有するヘキサゴナルシート (hexagonal sheet) の状態に配列されている。基礎面炭素は化学的攻撃に比較的不活性であるが、エッジ炭素は反応性であり、そして炭素原子価を満たすために若干のヘテロ原子または基を含有しなければならない。フィブリルは、基本的にエッジ炭素でありヘテロ原子または基を含有する表面欠陥サイトをも有している。

フィブリルの表面炭素に結合している最も普通のヘテロ原子は次のようなものである：水素、製造中の主な気体成分；酸素、その高い反応性のせい及び微量の

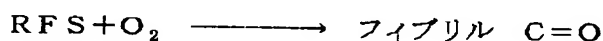
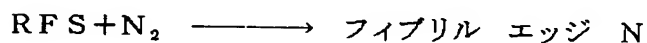
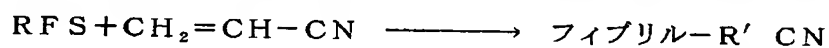
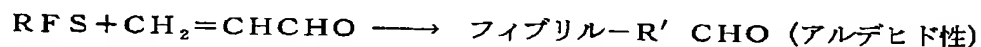
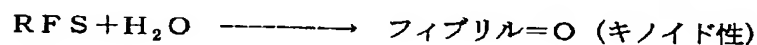
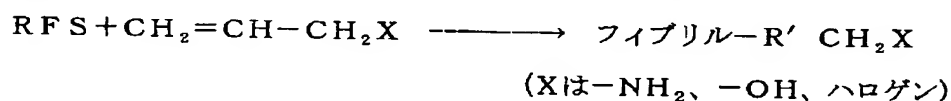
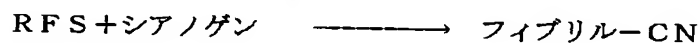
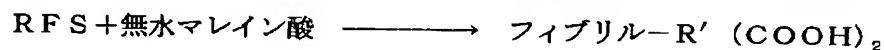
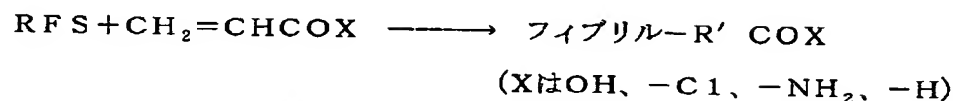
それを回避するのが非常に難しいせい；及び $H_2O$ 、それは触媒のせいで常に存在する。真空中での $\sim 1000^\circ\text{C}$ における熱分解はメカニズムのわからない複雑な反応で表面を脱酸素するであろう。生成物はCOと $CO_2$ である。得られたフィブリル表面は $C_1-C_4$ 整列の中に基を含有しており、それら基は活性化されたオレフィンに対して非常に反応性である。表面は真空中で又は不活性気体の存在下で安定であるが、反応性気体に曝されるまではその高い反応性を維持する。従って、フィブリルは真空中又は不活性雰囲気下で $\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱分解され、これらの同じ条件下で冷却され、そして低温で適切な分子と反応して安定な官能基を与えることができる。代表的な例は次の通りである：

1000°C



それに続いて次の通り：

25°C - 200°C



但し、R' は炭化水素基（アルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アラルキル、ヘテロアラルキル、等）である。

#### 製造B

アクリル酸と無酸化フィブリル表面との反応による

#### 官能化されたフィブリルの製造

磁製ボートの中の1gの100分の1のBNフィブリルを、熱電対を装着した水平の1" アルミナ管の中に入れ、そしてリンドバーク管炉の中に置いた。端部に気体流入口／流出口を装着した。管を乾燥脱酸素アルゴンで10分間パージした後、炉の温度を300°Cに上げて30分維持した。その後で、アルゴンの連続流の下で、温度を100°C増分で1000°Cまで上げ、そしてそこに16時間維持した。その後で、管をアルゴン流の下で室温(RT)に冷却した。次いで、アルゴンの流れを、50°Cの純粋な精製アクリル酸を含有し気体流入口／流出口を装着した多口フラスコの中を通過するようにそらした。アクリル酸／アルゴン

蒸気の流れはRTで6時間継続した。その後、残留した未反応アクリル酸は、まずアルゴンによるパージによって、次いで $<5"$ の真空で $100^{\circ}\text{C}$ で真空乾燥することによって除去した。カルボン酸含量は、過剰の $0.010\text{N}$ の $\text{NaOH}$ と反応させそして $0.010\text{N}$ の $\text{HCl}$ で $\text{pH}7.5$ の終点まで逆滴定することによって、測定した。

#### 製造C

アクリル酸と無酸化フィブリル表面との反応による

官能化されたフィブリルの製造

手順は熱分解と冷却を $10^{-4}$ トル真空で行ったこと以外は上記手順と同じように繰り返した。精製アクリル酸蒸気は上記手順におけるようにアルゴンで希釈した。

#### 製造D

マレイン酸と無酸化フィブリル表面との反応による

官能化されたフィブリルの製造

手順はRTにおける反応体が精製した無水マレイン酸(MAN)であり、それがアルゴン気体を $80^{\circ}\text{C}$ の溶融MAN浴に通すことによって反応器に供給されたこと以外は製造Bと同じように繰り返した。

#### 調製E

塩化アクリロイルと酸化物の無いフィブリル表面の反応による機能化フィブリルの調製

室温の反応体が精製塩化アクリロイルであり、 $25^{\circ}\text{C}$ で純塩化アクリロイル上にアルゴンを通過させることにより反応容器に供給する以外は、調製Bの方法を繰り返した。塩化アクリロイル含有量の測定は、過剰の $0.010\text{N}$ の $\text{NaOH}$ との反応及び $0.010\text{N}$ の $\text{HCl}$ による逆滴定で行う。

真空中のフィブリルの熱分解は、フィブリル表面から酸素と水素を除去する。TGA装置内で、真空又は精製Ar流中で $1000^{\circ}\text{C}$ で行う熱分解は、BNフィブリルの3個のサンプルに対し平均3%の重量損失を与える。ガスクロマトグラフ分析では、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ と低分子量の炭化水素を検知したに過ぎない。得られ

た表面は極めて反応性であり、そしてアクリル酸、塩化アクリロイル、アクリルアミド、アクロレイン、無水マレイン酸、アリルアミン、アリルアルコール又はハロゲン化アリルのような活性オレフィンが、室温でも反応して活性オレフィンに結合した官能体だけを含む純粋生成物を生成する。カルボン酸だけを含有する表面は、アクリル酸又は無水マレイン酸との反応により得られ；酸塩化物だけを含むものは塩化アクリロイルとの反応で得られ；アルデヒドだけを含むものはアクロレインから得られ；ヒドロキシルだけを含むものはアリルアルコールから得られ；アミンだけを含むものはアリルアミンから得られ；そしてハロゲンだけを含むものはハロゲン化アリルから得られる。

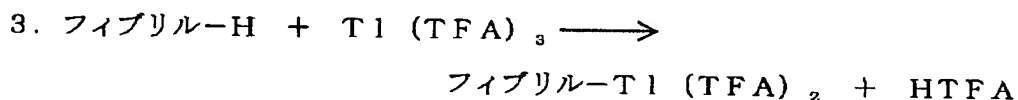
### 3. メタル化

背景技術は、マーチのAdvanced Organic Chemistry、第3版、545頁に記載されている。

芳香族C-H結合は、種々の有機金属試薬を用いたメタル化によって、炭素-金属結合(C-M)を生成可能である。Mは、通常Li、Be、Mg、AlまたはTiであるが、他の金属も使用できる。最も単純な反応は、活性芳香族化合物における水素の直接置換である：

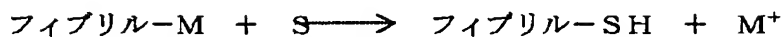
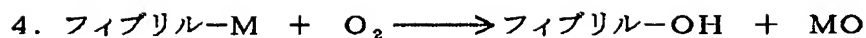


反応は、さらに強塩基、例えばカリウムt-ブトキシド又はキレート化ジアミンを必要とする。また、非プロトン性溶媒も必要である（パラフィン、ベンゼン）。



TFA = トリフルオロ酢酸エステル    HTFA = トリフルオロ酢酸

メタル化誘導体は、主要な単独機能化フィブリルの例である。しかし、これらのフィブリルは、さらに反応して別の主要な単独機能化フィブリルを与える。中間体を分離することなく同一容器中で引き続いて数種の反応が行われる。



触媒



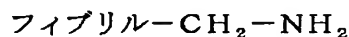
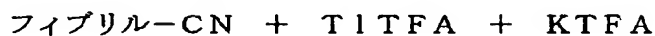
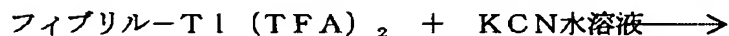
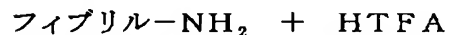
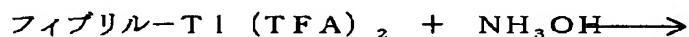
エーテル



触媒



触媒



調製F

フィブリル-Liの調製

0.01 gのCCフィブリルを磁器性舟形容器に入れ、1インチのアルミナ管反応容器に挿入して、リンドバーク管状炉に入れる。管の両端にガスの取入口と排出口をつける。H<sub>2</sub>の連続流下でフィブリルを700℃で2時間加熱して全て

の表面酸化物をC-H結合に変えた。その後、反応容器をH<sub>2</sub>を流しながら室温に冷却した。

水素化フィブリルを、乾燥した脱酸素ヘプタン(LiAlH<sub>4</sub>と共に)と共に1リットルの多頸丸底フラスコに移す。このフラスコは、全空気を除去し不活性雰囲気を維持するための精製アルゴン浄化装置、凝縮器、マグネチック攪拌機と液体を注射器で添加するためのゴム隔膜を備えている。アルゴン雰囲気下で、ヘ

ブタン中に5 mmolのブチルリチウムを含有する2%溶液を注射器で添加し、スラリーを穏やかに還流しながら4時間攪拌した。この時間の最後に、アルゴン雰囲気グローブボックス中で重力濾過により、フィブリルを分離し、濾紙上で乾燥した脱酸素ヘプタンを用い洗浄した。フィブリルを、止めコック付きの50 ccの丸底フラスコに移し、 $10^{-4}$  トールの真空下で50℃で乾燥した。リチウム濃度の測定は、フィブリルサンプルと過剰量の0.010 NのHCl溶解脱イオン水の反応及びPH5.0を終点とする0.010 NのNaOHによる逆滴定により実施した。

#### 調製G

##### フィブリル-T1 (TFA)<sub>2</sub>の調製

0.01 gのCCフィブリルを調製Eのように水素化し、HTFAと共に多頸フラスコに入れ、乾燥アルゴンによる浄化を繰り返して脱ガスした。HTFA中5 mmolのT1 (TFA)<sub>2</sub>の5%溶液をゴム隔膜を介してフラスコに添加し、スラリーを穏やかに還流しながら6時間攪拌した。反応後、フィブリルを集めて調製Aのように乾燥した。

#### 調製H

##### フィブリル-OHの調製

##### (OH機能だけを含有する酸素化誘導体)

調製Fで調製したリチウム化フィブリル0.5 gを、アルゴン雰囲気グローブバッグ中で、乾燥した脱酸素ヘプタンと共に、止めコックと磁気攪拌子を備えた50 ccの単頸フラスコに移した。フラスコをグローブバックから取り出し、マグネチックスターラー上で攪拌した。止めコックを大気に対して開放し、スラリーを24時間攪拌する。この時間の最後に、フィブリルを濾過により分離し、

MeOH水溶液で洗浄し、50℃で5インチの真空で乾燥した。OH基の濃度測定は、80℃でジオキサン中の無水酢酸標準溶液(0.252 M)との反応により、OH基を酢酸エステルに変換して行った。この反応では、反応無水物1モル当たり1等量の酢酸を放出する。PH7.5を終点とする0.010 NのNaOHを用いた滴定により、全酸量、遊離酢酸と未反応無水酢酸を測定した。



## 調製 I

フィブリル-NH<sub>2</sub>の調製

0.01 gのタリウム化フィブリルを調製Gのように調製した。フィブリルをジオキサンに入れスラリーを作り、ジオキサンに溶解した0.5 gのトリフェニルホスフィンを添加した。スラリーを50℃で数分間攪拌し、続いて50℃で30分間に気体状アンモニアを加えた。その後、フィブリルを濾過分離しジオキサン中に続いて脱イオン水中で洗浄した後、80℃で5インチの真空で乾燥した。アミン濃度の測定は、過剰量の無水酢酸との反応及び遊離酢酸と未反応無水物を0.010 NのNaOHによる逆滴定により実施した。

4. 誘導された多環式芳香族、多複素環式芳香族と平面大環式化合物

フィブリルのグラファイト表面は、芳香族化合物を物理的に吸収する。吸引はファン・デア・ワールス力による。この力は、多環複素環式芳香族化合物と黒鉛表面の基底面炭素の間では相当なものである。脱着は、競合する表面吸着が起きる時、又は吸着物質が高溶解性である場合に起きる

## 調製 J

## フィブリル上へのポルフィリンとフタロシアニンの吸着

フィブリル上の物理的吸着に好適な化合物は、誘導されたポルフィリン又はフタロシアニンであり、これらはグラファイト又はカーボンブラック上に強力に吸着することで知られている。幾つかの化合物が入手可能であり、例えばテトラカルボン酸ポルフィリン、コバルト (II) フタロシアニン又はジリチウムフタロシアニンである。後者の2つはカルボン酸型に誘導可能である。

ポルフィリンとフタロシアニンのローディング(roading)能力の測定は、これらを漸次添加する時の溶液の脱色で行うことが可能である。溶液の深い色(メタノール中のテトラカルボン酸ポルフィリンに対しては深い桃色、アセトン又はピ

リジン中のコバルト (II) 又はジリチウムフタロシアニンに対しては暗青緑色)が、フィブリルの黒色表面に分子が吸着除去されるに従って消失する。

ローディング能力をこの方法で評価し、誘導体の足跡を概略の測定(～140 平方Å)から計算した。250 m<sup>2</sup>/gのフィブリル平均表面積に対し、最大ロ

ーディングは $\sim 0.3 \text{ mmol}$ になる。

テトラカルボン酸ポルフィリンを滴定により分析した。周辺温度と高い温度の水性溶液系で色の放出によって完全吸着度を試験した。

フィブリルスラリーを最初に混合（ワーリングブレンダーを使用）し、ローディング中攪拌した。色が放出されなくなった後に超音波をかけたが、効果は得られなかった。

ローディング後、実験169-11、-12、-14と-19-1（表II参照）は、同一溶剤中で洗浄し、吸着された色素を除去した。全てサンプルが、洗浄液で連続的に弱い色を示したので、飽和点を正確に決定することが困難であった。実験168-18と-19-2は、ローディングに計算量の色素を使用し、ローディング後には極く軽く洗浄した。

テトラカルボン酸ポルフィリン（アセトンから）とCoフタロシアニン（ピリジンから）をフィブリル上にローディングして、特徴を表示した（それぞれ、実験168-18と-19-2）。

#### テトラカルボン酸ポルフィリンの分析

過剰の塩基の添加（PH11-12）は、滴定中のスラリーを即座に桃色に着色させた。これは、滴定を妨害しなかったが、高PHでポルフィリンが脱着したことを示した。カルボン酸濃度は、PH7.5の終点を用い過剰のNaOHの逆滴定によって測定した。滴定は $1.10 \text{ ミリ等量/酸 } 1 \text{ g}$ のローディング値、 $0.275 \text{ ミリ等量/ポルフィリン } 1 \text{ g}$ に等しい値を示した。

#### コバルト又はジリチウムフタロシアニンの分析

これらの吸着物質の濃度は、脱色実験から評価した。30分後に青緑色が褪色しない点を、飽和点と考えた。

多くの置換した多環式芳香族化合物と多複素環式芳香族化合物をフィブリル表面に吸着させた。付着力の点からは、芳香環の数は、ペンダントの官能基当たり

2環より多くなければならない。従って、3融合環を含む、置換アントラセン、フェナントレンなど、或いは、4又はそれ以上の融合環を含む多官能性誘導体は、ポルフィリン又はフタロシアニン誘導体の代わりに使用できる。同様に、キノ

リンのような置換芳香族複素環化合物、又は4又はそれ以上の環を含む多置換複素芳香族化合物も使用可能である。

表IIは、3つのポルフィリン／フタロシアニン誘導体に対するローディング実験の結果を掲載する。

表 II

## 吸着実験の概要

例	実験番号	吸着物質	重量 フィブリル, g	溶剤	ローディング g/g	型態	ミリ当量/g 滴定
10A	169-11	TCAPorph	19.6mg	アセトン	0.18g/g	酸	na
10B	169-12	TCAPorph	33.3mg	H <sub>2</sub> O	0.11	Na 塩	na
10C	169-14	DiLiPhth	119.0mg	アセトン	0.170	Li	na
10D	169-19-1	CoPhth	250.0mg	ピリジン	0.187	Co	0.335 (Cal)
10E	169-18	TCAPorph	1.00g	アセトン	0.205	酸	1.10 (T)
10F	169-19-2	CoPhth	1.40g	ピリジン	0.172	Co	0.303 (Cal)

TCAPorph = テトラカルボン酸ポルフィリン (cal) = 計算

DiLiPhth = ジリチウムフタロシアニン (T) = 滴定

CoPhth = コバルト (II) フタロシアニン

## 5. 塩素酸塩又は硝酸酸化

濃硫酸又は硝酸中の塩素酸カリのような強酸化剤によるグラファイトの酸化に関する文献には、R. N. スミス、Quarterly Review13、287 (1959) ; M. J. D. ロウ、Chem. Rev.60、267 (1960) がある。一般に、稜炭素 (欠陥位置を含む) が攻撃を受けて、カルボン酸、フェノールと他の酸化された基の混合物を与える。この機構は複雑であり、ラジカル反応を含んでいる。

## 調製 K

塩素酸塩を用いたカルボン酸一機能化フィブリルの調製

CCフィブリルのサンプルを濃硫酸中でスパチュラを使用して混合してスラリー

ーを作り、ガス取入口／排出口と頭上式攪拌機を備えた反応フラスコに移した。攪拌を続け、アルゴンを徐々に流しながら、室温下で実験時間中に数回に別けてNaClO<sub>3</sub>を加えた。実験の全過程で塩素蒸気が発生し、これを反応器から排

出してNaOH水溶液トラップ中に取り込んだ。実験の最終段階で、フィブリルのスラリーを砕氷の上に注ぎ、真空濾過した。濾過ケーキをソックスレー筒に移し、ソックスレー抽出器中で脱イオン水を用いて洗浄した。洗浄水は数時間おきに交換した。新規な脱イオン水を加えた時にフィブリルのサンプルが水のPHを変化させなくなる迄、洗浄を続けた。その後、フィブリルを濾過分離し、100℃で5インチの真空で一夜乾燥させた。

サンプルを過剰量の0.010NのNaOHと反応させ、PH7.5を終点として0.010NのHClを用いた逆滴定により、カルボン酸含有量の測定を行った。結果を表IIIに掲載する。

表 III

## 直接酸化実験の概要

例	実験番号	成分	g		時間 時	洗浄PH	Rec 重量	酸 当量/g
			フィブリル	NaClO <sub>2</sub>	cc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
11A	168-30	10.0	8.68	450	24	5.7	10.0	0.78
11B	168-36	12.0	13.9	600	24	5.9	13.7	0.75

## 調製 L

## 硝酸を用いたカルボン酸一機能化フィブリルの調製

秤量したフィブリルサンプルを、丸底多頸の窪みのある反応フラスコ中で、適切な強さの硝酸を用いてスラリーとした。このフラスコは頭上式攪拌機と水凝縮器を備えていた。一定の攪拌を続け、温度調節を行い、反応を特定時間実施した。酸強度に関係なく、温度が70℃を越えると即座に、茶色の発煙があった。反応後、スラリーを砕氷の上に注ぎ、脱イオン水で希釈した。スラリーを濾過し、ソックスレー抽出器中で過剰の酸を洗浄除去した。この洗浄は、数時間毎に水溜まりを新鮮な脱イオン水で置き換えながら、スラリー状のサンプルが脱イオン水の

PHに変化を与えなくなる迄、継続して実施した。フィブリルを100℃で5インチの真空で一夜乾燥させた。秤量したフィブリルを標準0.010NのNaO

Hと反応させ、0.010NのHClを用いた逆滴定によりカルボン酸含有量の測定を行った。表面の酸素含有量をXPSを用いて測定した。水中の分散性を、0.1重量%の濃度で、ワーニングブレンダー中で高速で2分間混合して試験した。結果を表IVに掲載する。

表 IV  
直接酸化実験の概要

例	成 分			温度 °C	時間	重量 損失	COOH 当量/g	ESCA, at%		分散 H <sub>2</sub> O
	g フィブリル	CC 酸	酸 濃度					C	O	
12A	1(BN)	300	70%	室温	24 hr	0	<0.1	98	2	P
12B	1(BN)	300	15	還流	48	<5%	<0.1	分析せず		P
12C	20(BN)	1.0 1	70	還流	7	25%	0.8	分析せず		G
12D	48(BN)	1.0 1	70	還流	7	20%	0.9	分析せず		G

P=劣る ; G=良好

## 6. 機能化フィブリルの2次誘導体

カルボン酸-機能化フィブリル

正しくカルボン酸から調製可能な2次誘導体の数は本質的に無制限である。アルコール又はアミンは、酸と容易に結合して安定なエステル又はアミドを与える。アルコール又はアミンが、ジ-又はポリ-官能性分子の一部であるならば、O-又はNH-を介した結合はペンダント基として他の機能部位を残す。代表的な2次試薬の例を以下に示す。

一般式

HO-R

ペンダ

ント基

R-

例

メタノール、フェノール、トリフ

R=アルキル、アラルキル、アリール、フルオロエタノール、ポリマー、 $\text{SiR}'_3$		ルオロカーボン、OH-末端ポリエステル、シラノール
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}$ R=同上	R-	アミン、アニリン、フッ化アミン シリルアミン、アミン末端ポリアミド
$\text{Cl}-\text{SiR}_3$	$\text{SiR}_3-$	クロロシラン
$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ R=アルキル、アラルキル $\text{CH}_2\text{O}-$	HO-	エチレングリコール、PEG、ペンタエリスリトール、ビス-フェノールA
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ R=アルキル、アラルキル	$\text{H}_2\text{N}-$	エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン
X-R-Y R=アルキル等、 X=OH又は $\text{NH}_2$ Y=SH、CN、C=O、CHO 、アルケン、アルキン、芳香族、複素環化合物	Y-	ポリアミン、アミド、メルカプトエタノール

アルコール又はアミンを用いてカルボン酸をエステル化する又はアミノ化するために開発された如何なる方法を用いても、この反応を実施できる。それらの内、エステル又はアミドのためのアシル化剤としてN, N'-カルボニルジイミダゾール(CDI)を使用するH. A. スターブ、Angew.Chem.Internat.Edit.、(1)、351(1962)の方法と、N-ヒドロキシサクシニイミドを使用し

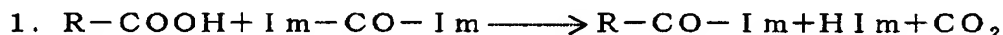
てアミド化のためにカルボン酸を活性化する G. W. アンダーソンら、J. Amer. Chem. Soc. 86、1839 (1964) の方法を用いた。

#### 調製M

##### 機能化フィブリルの2次誘導体の調製

##### N, N' - カルボニルジイミダゾール

この方法には、純粋な乾燥非プロトン性溶剤（例えば、トルエン又はジオキサン）が必要である。化学量論量の試薬で十分である。エステル化の場合、カルボン酸化合物を、不活性雰囲気（アルゴン）下トルエン中で、トルエンに溶解した化学量論量の CDI と室温で2時間反応させる。この間中、CO<sub>2</sub>が発生する。2時間後、触媒量の Na エトキサイドと共に、アルコールを加え、80℃で4時間反応を続ける。通常の場合、収量は定量的である。反応は下記のように進行する：



Im = イミダゾリド、HIm = イミダゾール

NaOEt

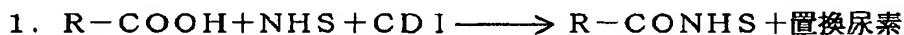


アミンのアミド化は、非触媒的に室温で起きる。この方法の第1段階は同一である。CO<sub>2</sub>の発生後、化学量論量のアミンを室温に加え、1-2時間反応させる。反応は定量的である。その反応は下記のようなものである：



##### N-ヒドロキシサクシンイミド

第1アミンを用いるアミノ化のためのカルボン酸の活性化は、N-ヒドロキシサクシナミルエステルを介して起きる；置換尿素として、カルボジイミドを用い放出水を結合させる。その後、NHS エステルは、第1アミンと反応して室温でアミドに変換する。反応は下記のようなものである。



##### シリル化

下記の式に従って、トリアルキルシリルクロライド又はトリアルキルシラノー

ルは、酸性Hと直ちに反応する：



少量のジアゾー1, 1, 1, -ビスクロオクタン (DABCO) を触媒として使用する。適切な溶剤は、ジオキサンとトルエンである。

#### 調製N

カルボン酸-機能化フィブリルからエステル/アルコール誘導体の調製

カルボン酸-機能化フィブリルを、調製Kのように調製した。カルボン酸含有量は0.75ミリ等量/gであった。不活性雰囲気下でトルエンを溶剤として用い、室温でフィブリルを化学量論量のCDIと、CO<sub>2</sub>の発生が終了するまで反応させた。その後、スラリーを80℃で、10倍モルの過剰のポリエチレングリコール (MW600) と少量のNaOEt触媒と反応させた。2時間の反応後、フィブリルを濾過分離し、トルエンで洗浄し、100℃で乾燥した。

#### 調製O

カルボン酸-機能化フィブリルからアミド/アミン誘導体の調製

(177-041-1)

セラム (serum) ストッパーを備えた100mlの丸底フラスコ中で、0.242gの塩素酸塩-酸化フィブリル (0.62ミリ等量/g) を、攪拌しながら20mlの無水ジオキサンに分散させた。20倍モルの過剰のN-ヒドロキシサクシニミド (0.299g) を加え、溶解させた。その後、20倍モルの過剰の1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド (EDAC) (0.510g) を加え、室温で2時間攪拌を続けた。この時間の最終に、攪拌を停止し、浮遊物質を吸引排除し、固形物を無水ジオキサンとMeOHで洗浄した後、0.45ミクロンのポリスルホンメンブラン上で濾過した。そのメンブラン濾紙上で追加のMeOHを用いて、固形物を洗浄し、重量減少がなくなる迄真空乾燥した。NHS-活性化酸化フィブリルの収率は、観察された6重量%の増加をベースにして100%であった。

10mlの0.2MのNaHCO<sub>3</sub>緩衝液に100μLのエチレンジアミン (en) を加えた。同量の酢酸 (HOAc) を加え、PHを8付近に維持した。NHS-活性化酸化フィブリル (0.310g) を加え激しく攪拌して、1時間



反応させた。追加の $300\mu\text{L}$ の $\text{en}$ と $300\mu\text{L}$ の $\text{HOAc}$ をさらに10分間に添加した。溶液を $0.45\mu\text{m}$ のポリスルホンメンブラン上で濾過し、続いて $\text{NaHCO}_3$ 緩衝液、 $1\%\text{HCl}$ 、脱イオン水と $\text{EtOH}$ で洗浄した。固形物を真空下で1夜乾燥した。 $\text{HCl}$ 塩を $\text{NaOH}$ と反応させてフリーのアミンに変換し(177-046-1)、さらに分析と反応を行った。

ESCAを実施してアミノ化フィブリル上に存在するNの量を定量した( $\text{GF}/\text{NH}_2$ )。177-046-1のESCA分析は、 $0.90\text{at}\%\text{N}$ を示した(177-059)。このN中のどの程度が受け入れ易く、反応性のアミン基として存在するかをさらに評価するために、気相反応によりペンタフルオロベンズアルデヒドと反応させて、誘導体を作り、利用可能な第1アミン基との相当するシッフ塩基結合を作成した。予想したように、ESCA分析は、 $0.90\text{at}\%\text{N}$ と $1.68\text{at}\%\text{F}$ を示した。これは、アミノ化フィブリル上の反応性第1アミンとして存在するNの $0.34\text{at}\%$ に書き換える(ペンタフルオロベンズアルデヒド分子当たり5F)。 $0.45\text{at}\%\text{N}$ は、各Nのフリー末端との完全な反応を推定して予想される。観察された水準は、Nと $\text{NHS}$ -活性化フィブリルの反応から極めて高収率を示唆し、利用可能なアミノ基の反応性を裏書きするものである。

ESCAデータから計算され、フリーアミンとして存在する $0.34\text{at}\%\text{N}$ の水準では、フィブリルは、フリーアミン基により殆ど完全に被覆されていて、他の物質とのカップリングが可能になる。

#### 調製P

##### カルボン酸-機能化フィブリルからシリル誘導体の調製

調製Kのように調製した酸-機能化フィブリルを、不活性雰囲気下でジオキサン中でスラリーとした。攪拌しながら、化学量論量のクロロトリエチルシランを加え、0.5時間反応の後、 $\text{DABCO}$ の $5\%$ ジオキサン溶液の数滴を添加した。この系をさらに1時間反応させた後、濾過によりフィブリルを回収し、ジオキサン中で洗浄した。フィブリルを $100^\circ\text{C}$ 、5インチの真空で1夜乾燥した。

表Vは、2次誘導体の調製の概要を示す。生成物をESCA分析し、C、O、N、SiとFの表面濃度を求めた。

表 V

## 2次誘導体の調製の概要

反応体	ペンダント基	ESCA 分析				原子%	
		S	C	N	O	Si	F
As Grown	----	--	98.5	--	1.5	--	--
塩素酸塩 酸化	-COOH, C=O, C-OH	--	92.4	--	7.6	--	--
$H_2N-C_2H_4-NH_2$	-CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	--	99.10	0.90	--	--	--
	-CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N=OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	--	97.41	0.91	--	--	1.68

## 調製 Q

## カルボン酸-機能化フィブリルからシリル誘導体の調製

調製 K のように調製した酸-機能化フィブリルを、不活性雰囲気下でジオキサン中でスラリーとした。攪拌しながら、化学量論量のクロロトリエチルシランを加え、0.5 時間反応の後、DABCO の 5 % ジオキサン溶液の数滴を添加した。この系をさらに 1 時間反応させた後、濾過によりフィブリルを回収し、ジオキサン中で洗浄した。フィブリルを 100℃、5 インチの真空下で 1 夜乾燥した。

表 VI は、2 次誘導体の調製の概要を示す。生成物を ESCA 分析した。この分析は、所望のペンダント基の組込みを裏付けた。生成物を ESCA 分析し、C、O、N、Si と F の表面濃度を求めた。

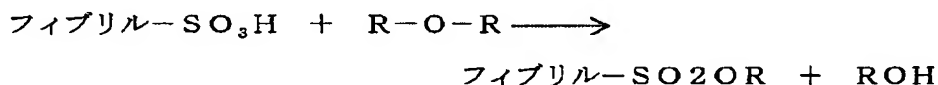
表 VI

## 2次誘導体の調製の概要

反応体	ペンダント基	ESCA 分析 , 原子 %					
		S	C	N	O	Si	F
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{COOCH}_2\text{CF}_3$						分析せず
PolyEG-600	$-\text{CO}-(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$						分析せず
$\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SH}$	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{SH}$						
$\text{Cl}-\text{SiEt}_3$	$-\text{COSiEt}_3$						

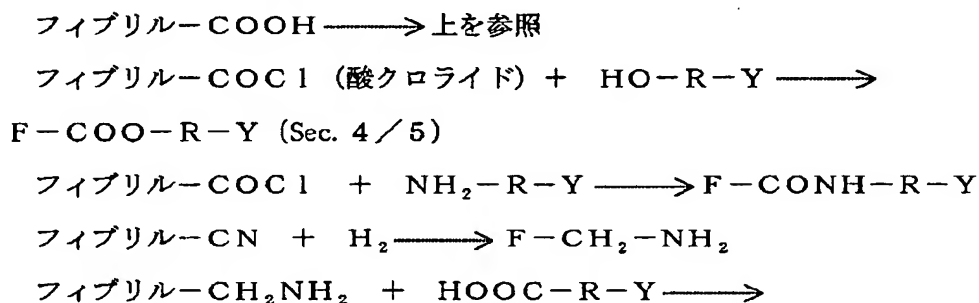
### スルホン酸-機能化フィブリル

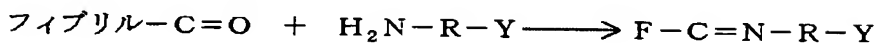
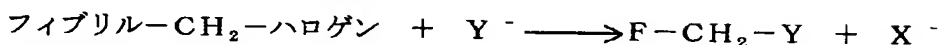
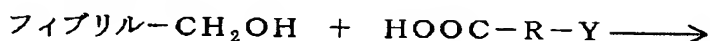
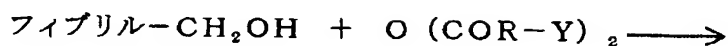
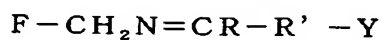
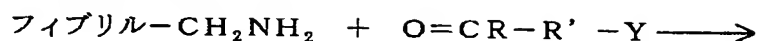
調製Aのように調製したアリールスルホン酸を更に反応させて2次誘導体を作成してもよい。スルホン酸は、 $\text{LiAlH}_4$ 又はトリフェニルホスフィンとヨウ素の組合わせでメルカプタンに還元できる（マーチ、J.P.、p.1107）。これらは、ジアルキルエーテルとの反応によりスルホン酸エステルに変換できる、即ち：



### 酸素のないフィブリル表面に対する求電子付与又はメタル化による機能化フィブリル

酸素のないフィブリル表面に対する活性化した求電子試薬を付加して得られる1次生成物は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2$ -ハロゲン、又は $\text{HC}=\text{O}$ のペンダントを有する。これらの化合物は、下記のように2次誘導体に変換可能である：





多環式又は多複素環式芳香族化合物、又は平面大環式化合物の吸着による機能化  
フィブリル

#### ジリチウムフタロシアニン

一般的に、2個の $Li^+$ イオンは、多くの金属錯体（特に多価の）によって、フタロシアニン（Pc）基から置換される。従って、安定な配位子と結合した金属イオンによる $Li^+$ イオンの置換は、フィブリル表面に安定な官能基を結合させる手段である。殆ど全ての遷移金属錯体は、Pcから $Li^+$ を置換して安定な、変化しないキレートを形成する。この点は、この金属を安定な配位子と結合させる。

#### コバルト（II）フタロシアニン

コバルト（II）錯体は特にこれに適している。 $Co^{++}$ イオンは、2個の $Li^+$ イオンと置換して、極めて安定なキレートを形成する。 $Co^{++}$ イオンは、ニコチン酸のような配位子に配位結合する。このニコチン酸はペンダントのカルボン酸基をつけたピリジン環を含有し、該カルボン酸基はピリジン基に優先的に結合することで知られている。過剰量のニコチン酸の存在で、コバルト（II）Pcは、電気化学的に酸化されてコバルト（III）Pcになり、ニコチン酸のピリジン部位と安定な錯体を形成する。このように、ニコチン酸配位子の遊離カルボン酸基は、フィブリル表面に堅く結合する。

その他の好適な配位子は、アミノピリジン又はエチレンジアミン（ペンダント

NH<sub>2</sub>)、メルカプトピリジン(SH)、又は一端にアミノー或はピリジル部位、他端に所望の機能を含んだ他の多官能性配位子である。

### 7. 3次元構成物

酸化フィブрилは、非酸化フィブрилに比較して水性媒体に容易に分散される。メソー及びマクロ細孔(細孔>2 nm)をもつ安定な、多孔性3次元構成は、触媒又はクロマトグラフ担体として大変有用である。フィブрилは個別の規模で分散するので、架橋により安定化された高分散性サンプルがこのような担体を構成する。機能化フィブрилは水性媒体又は極性媒体中に容易に分散し、且つ機能部位が架橋点を提供する故、機能化フィブрилはこのような用途に対して理想的である。さらに、機能部位は、触媒の又はクロマトグラフの部位を保持する点を提供する。最後に得られる結果は、精密な3次元構成物であり、活性な薬剤を保持する官能部位を受け入れ得る全表面積を有している。

触媒担体としての代表的な応用は、含浸作成した金属触媒、例えば貴金属水素化触媒のための超多孔性担体の用途がある。さらに、構造体の超微細孔と結びついた機能部位により鎖で分子触媒を担体に固定する能力は、不均一系で均一反応を行うことを可能にする。鎖で結ばれた分子触媒は、均一系反応体と同様に連続液相中では本質的にダングリング(dangling)しており、均一系反応に付属する選択性と速度の利点を利用できる。しかし、固体の担体に鎖で結ばれていることは、活性、且つ多くの場合極めて高価な触媒の分離と回収を容易にしている。

これまで、これらの安定で精密な構成物は、担体に適切な鏡像異性触媒又は選択的支持体を付着することにより、不斉合成又はアフィニティ・クロマトグラフのような、極めて困難な反応を実施可能にした。また、金属-Pc又は金属-ポルフィリン錯体を経た誘導は、金属イオンに結合した配位子、及び2次誘導体を経て配位子に結合した分子の回復を可能にしている。例えば、機能化フィブрилの3次元構成物が電極又は電極の一部であり、且つ機能部位がCo(II)-Pcの吸着に由来する場合、ニコチン酸の存在下でのCo(II)からCo(III)への電気化学的酸化は、ペンダント基としてカルボン酸をもった安定なCo(III)-ピリジル錯体を生成する。適切な抗原、抗体、触媒的抗体、又は他の部位特定補足剤と結合することは、分子の選択的分離(アフィニティクロマトグラフ)を

可能

にし、この選択的分離はこれ以外では達成が極めて困難である。電極を洗浄して吸着物質を除去した後、標的分子を含有するCo(III)錯体を電気化学的に還元して不安定なCo(II)に戻す。標的分子を含有するCo(II)上の配位子は、不安定なCo(II)配位子の質量作用の交代現象により復元され、分子の分離と回収を効果的に行うことができ、さもなくば実施に際し極めて困難又は極めて高費用である(例えばキラルドラッグ)。

3次元構成物の他の例はフィブリル-セラミック複合体である。

以上の説明及び例示によって説明したように、本発明は広範囲の機能化ナノファイバーの作成に適用できる。

使用した用語と表現は、説明のために用いたものであって、このような用語と表現を使用したことで、それらの部分として示し且つ説明した特性をもつ均等物を除外することを意図していない。種々の変性が本発明の範囲内で可能であることを認識すべきである。

#### 本発明の好適な実施態様の説明

ナノファイバーは、表面処理を変更することにより調製できる。ナノファイバーの湿式酸化の2システムを例証する：塩素酸塩酸化及び硝酸酸化。これらの内で、酸の強さと温度が変更できる。

ナノファイバー表面にレドックス基の生成が特に好適である。キノン及びヒドロキノンが、ナノファイバーの存在下で適切な溶剤から吸着又は沈殿により沈積可能である。新種の構成物と表面被覆手段がフィブリルから得られ、これを電極に組立てる。

処理ナノファイバーのスラリーを単純に濾過することにより、電極を組立てられる。厚みは、経験に基づき密度を予測して、使用材料の量と形態により調節できる。自己支持フェルトを得るためには厚みの調節が必要になることがある。ナノファイバーと従来ファイバーのスラリーから得た複合電極も使用できる。

電極の特性は、循環式電圧電流測定、電導度と直流静電容量測定で明らかにできる。

酸化還元電位差がゼロに近いファラデイック電極を作成するために、酸化還元電位差がゼロに近い表面基を導入する。このような表面基は、好ましくはジサル

ファイドと4級アミンを包含する。サルファイドと適切なアミンは、好ましくはフィブリルの存在下で吸着又は沈殿させて、マット状に組立てる。

### 実施例

#### 機器

天秤：オース 型式E120

周波数応答分析器 (FRA) : シュランベルガー 型式1250

電位差調節器 : EG & G 型式273

デジタルマルチメーター : ケイスレイ 型式197

RCLモーター : フィリップスPM6303

#### 実施例-1

秤量したフィブリルサンプルを、頭上式攪拌機と水凝縮器を備えた丸底多頸式の窪んだ反応フラスコに入れ、適切な強さの硝酸を用いてスラリーとした。一定の攪拌を続けながら、温度調節を行い、決められた時間反応させた。酸の強さに無関係に、温度が70℃を越えた直後に茶色の発煙が認められた。反応後、スラリーを碎氷上に注ぎ、脱イオン水で希釈した。スラリーを濾過し、そしてソックスレー抽出器を用いて、数時間毎に水溜めを新鮮な脱イオン水と置き換えながら、スラリーサンプルが脱イオン水のPHと同一になるまで、過剰の酸を洗浄除去した。フィブリルを100℃で5インチの真空で一晩中乾燥した。

1. 3gの乾燥フィブリルを新鮮な脱イオン水を用いてスラリーとなし、直径7cmの濾紙を用いて濾過して、酸化フィブリルの薄いシートを作成した。

このフィブリルシート材料を170-42と分類し、脱イオン水に浸漬し、その後直径0.73インチの円板に打ち抜いた。これを85℃で約1時間乾燥した後に秤量した。平均重量は0.074gであった。この円板を、約85℃に保った38重量%の硫酸に一晩中浸漬した後、セル組立てまでは25℃の酸溶液に保存した。数対の円板を用いて、シングルセル電気化学コンデンサーを作成した。コンデンサーは、0.001インチ厚さの多孔質隔離板を用いて水浸し条件で評

価した。打ち抜き円板を用いて3つの独立したシングルセルコンデンサーを組立て、試験した。

10オームと100オームの充電抵抗器を用いて、DOD-C-29501に

記載された試験方法に従って、静電容量を測定した。

DOD-C-29501に従い、0-Vバイアス、1KHzで、ESRを測定した。また、漏れ電流もこの方法で測定した。

各テストコンデンサーの複合インピーダンスを、FRAと電位差調節器を用いて、室温で測定した。測定は、周波数範囲 $65 \times 10^3 \text{ Hz}$ —約 $1 \times 10^{-3} \text{ Hz}$ にわたって0-Vと1-Vで行った。この周波数範囲は、容量性の反応が現れた時には、範囲を広げた。

各テスト考案装置の静電容量とESR測定を、最初に組立て直後に、そして各装置を評価する時間にわたり周期的に行った。一般的に、静電容量は時間と共に増加し、ESRは一定であった。結果を表VIIに示す。続けて行った測定結果もこの表に掲載した。

表VII—静電容量、ESR、と漏れ電流値

静電容量ID	ESR (オーム)	C <sub>10</sub> (F)	C <sub>100</sub> (F)	I <sub>L</sub> (uA)
a	0.106	2.01	2.05	707
	0.103	2.33		
		2.45		
b	0.194	2.02	2.13	649
	0.197	2.52	2.47	
c	0.119	2.04	2.00	650
		2.73		
	0.165	2.86	2.84	

インピーダンスデータを用いて、テストコンデンサー“a”に対して、等価回路モデルを導いた。図5は、分巻抵抗器と直列誘導器をもつ、シングルタイム—コンスタント(single-time-constant)RCモデルを表している。回路素子値を



表VIIIに掲載した。

本テストコンデンサーの低周波、0-Vバイアス静電容量は、約3.23 Fであり、電極静電容量は約6.4 Fであった。電極質量が0.074 gである故、

材料は約86 F/gの低周波比静電容量であった。有意義にも、この考案装置は、0-Vバイアスでは約2 Hzの周波数まで、そして1 Vバイアスでは約4 Hzまでの理想的な静電容量反応を示した。

表VIII—回路素子変数

( 単位 :  $\mu\text{H}$ , オーム, F)

バイアス (V)	L	$R_s$	$R_p$	C
0.0	.144	.112	586	3.23
1.0	.145	.103	233	1.54

時間と共に静電容量チャージングのドリフト(drift)が、3つのテスト考案装置に全て認められた。その方向は一貫して上方であり、装置“c”では約40%に達した

【図1】

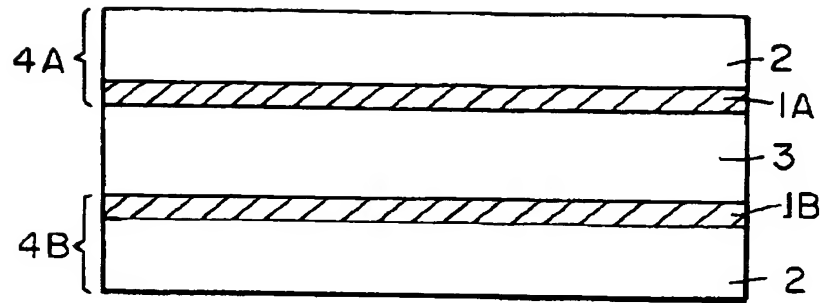


FIG. 1

【図2】

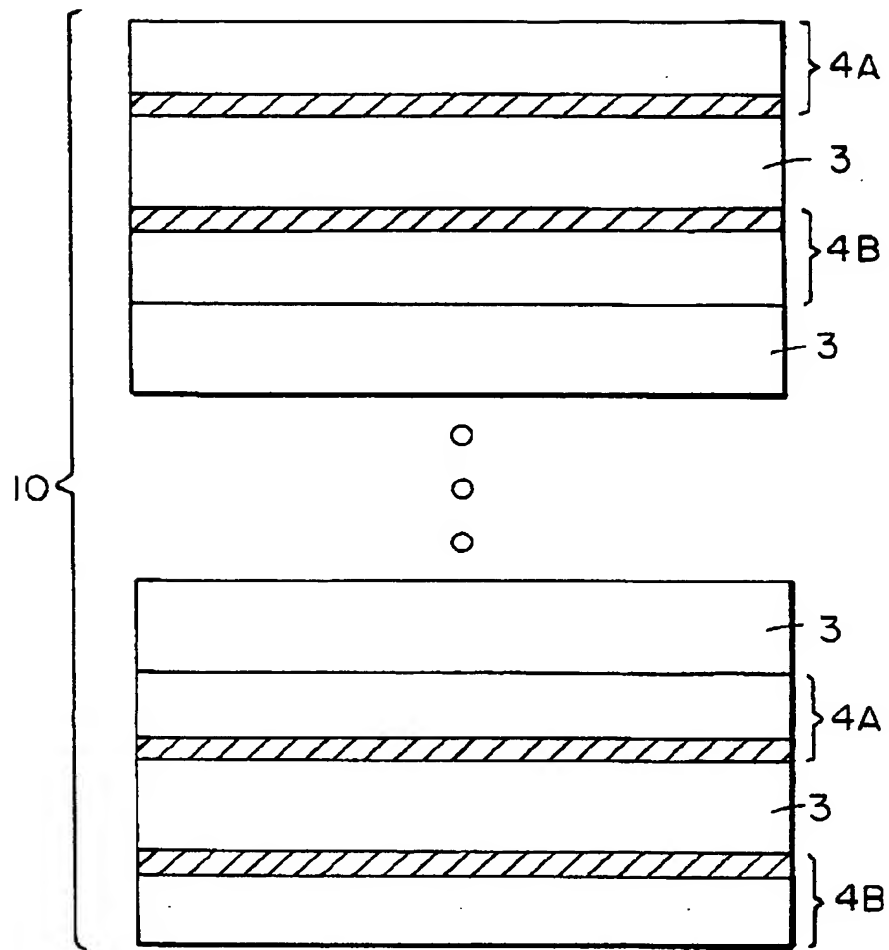
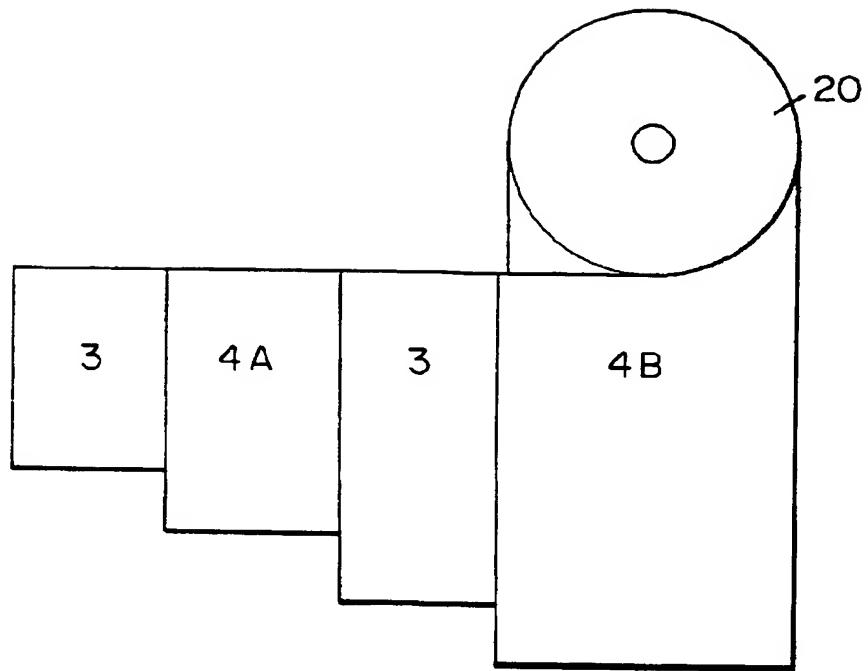


FIG. 2

【図3】

*FIG. 3*

【図4】

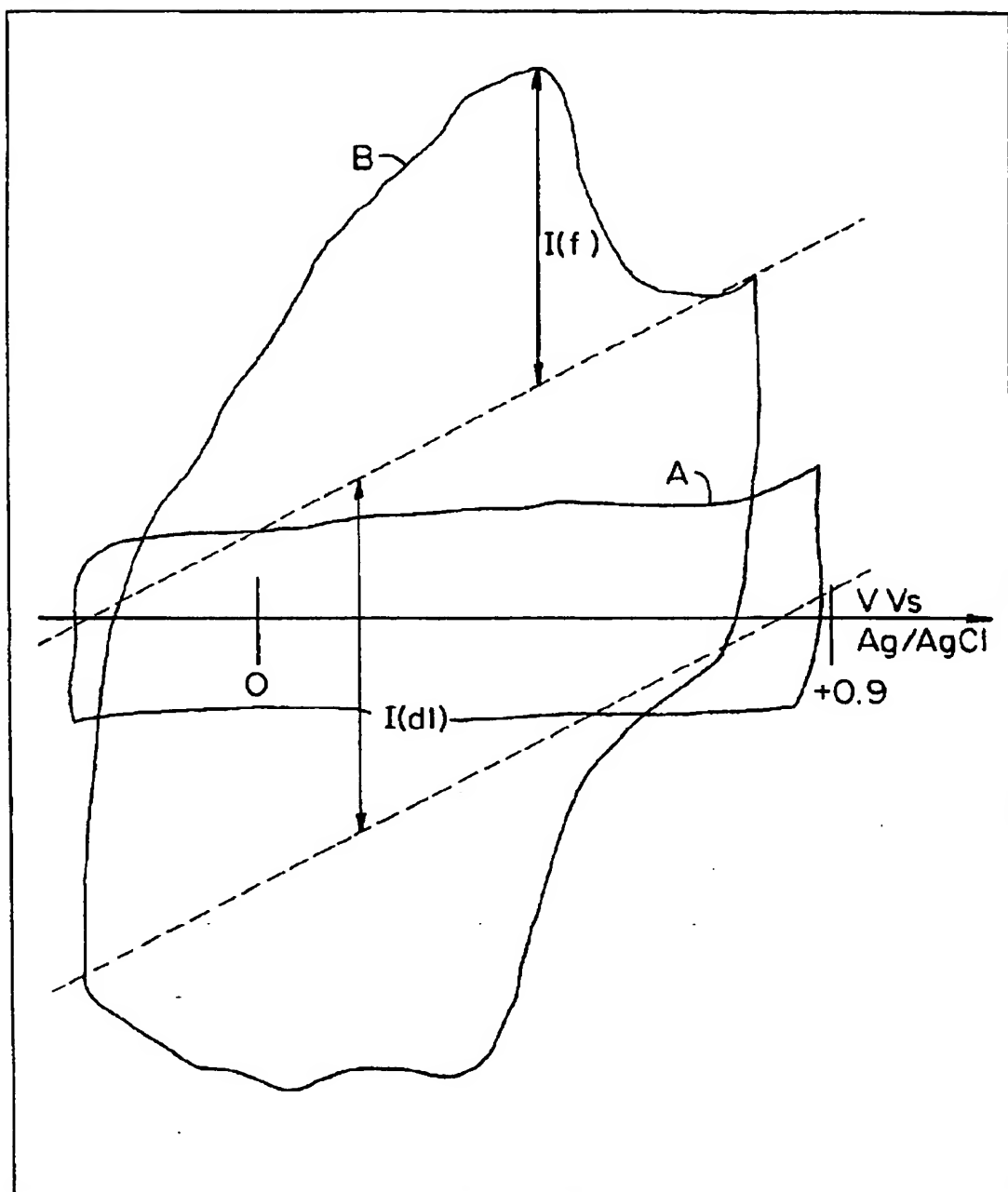


FIG. 4

【図5】

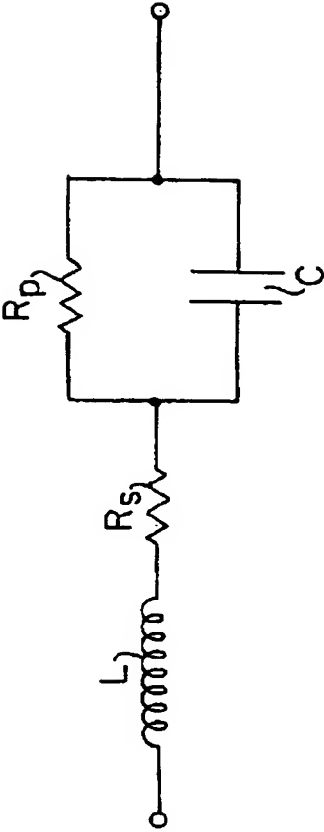


FIG.5

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/08256

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : H01G 4/005, 4/012, 4/008, 9/00; H01M 4/00, 10/16, 4/02; 4/60, 4/58, 4/62, 4/80 US CL : 361/303-305, 502-503, 508, 516, 523, 528, 532; 429/128, 208-210, 212, 217-218, 232, 235 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 361/303-305, 502-503, 508, 516, 523, 528, 532; 429/128, 208-210, 212, 217-218, 232, 235 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPTO APS, STN search terms: fibers, fibrils, capacitors, electrodes, anodes, cathodes, surface area, nanofibers, carbon, quinone, hydroquinone, quaternized aromatic amines, mercaptans, disulfides		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P ----- Y,P	US 5,621,607 A (FARAHMANDI ET AL) 15 APRIL 1997 (15/04/97), see entire document, especially column 7, lines 45-67.	1, 4, 11, 14, 99 ----- 2-3, 10, 12-13, 20-24, 47-50, 73-76
X -- Y	US 5,082,594 A (TSUZUKI ET AL) 21 January 1992 (21/01/92), see entire document, especially column 2, lines 28-31.	1, 4, 11, 14, 99 ----- 2-3, 10, 12-13, 20-24, 47-50, 73-76
Y	US 4,562,511 A (NISHINO ET AL) 31 December 1985 (31/12/85), see entire document.	1, 11, 21, 47, 73, 99
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim(s) or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 AUGUST 1997		Date of mailing of the international search report 15 OCT 1997
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Bot LeDyhn Telephone No. (703) 308-0235

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/08256

C. (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,496,637 A (SHIMADA ET AL) 29 January 1985 (29/01/85), see entire document, especially column 4, lines 56-68.	1-5, 11-15, 21- 25, 47-51, 73-77, 99
Y	US 4,835,074 A (BOLSTER ET AL) 30 May 1989 (30/05/89), see entire document, especially column 4, lines 55-68.	1-4, 11-14, 21- 24, 47-50, 73-76, 99



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US97/08256

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:  
  
—
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, S D, SZ, UG), AM, AT, AU, BA, BB, B G, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, L K, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, U Z, VN, YU

(72)発明者 ニウ, チュン—ミン

アメリカ合衆国02144 マサチューセッツ  
州サマビル, ステルリング ストリート

7